

THESES

présentées

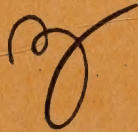
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR

par

X. QUILLARD



1^{ère} THESE : Contribution à l'étude du revenu d'aciers à 0,35% de carbone contenant du nickel, du chrome et du molybdène.

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juillet 1970 devant la Commission d'Examen

M. GOBIN Président

M. BOUCHY }
M. LEYMONIE } Examineurs

M. MAYNIER Membre à titre
 consultatif

THESES

présentées

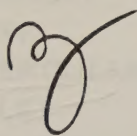
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR

par

X. QUILLARD



1^{ère} THESE : Contribution à l'étude du revenu d'aciers à 0,35% de carbone contenant du nickel, du chrome et du molybdène.

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juillet 1970 devant la Commission d'Examen

M. GOBIN	Président
M. BOUCHY	} Examineurs
M. LEYMONIE	
M. MAYNIER	Membre à titre consultatif

THESES

THESE
DE
M. DE
M. DE

DE
M. DE
M. DE

X
O
U
L
A
E
D



THESE
DE
M. DE
M. DE

THESE
DE
M. DE
M. DE

THESE
DE
M. DE
M. DE

THESE
DE
M. DE
M. DE

THESE
DE
M. DE
M. DE

THESE
DE
M. DE
M. DE

UNIVERSITE DE NANTES

FACULTE DES SCIENCES

	Doyen	M. DUNOYER de SEGONZAC	Chimie
	Assesseur	M. SELLIER	Zoologie
Professeurs		M. PAUC	Mathématiques
		M. RAVILLY (E.N.S.M.)	Mécanique
		M. RAFFIN	Mécanique rationnelle
		M. GARRIGUES	Biologie végétale
		M. BRILLOUET	Analyse numérique
		M. GRAFF	Chimie
		M. VIVIER (E.N.S.M.)	Mathématiques appliquées
		M. COLLET	Physique
		M. BOULLLOUD (C.S.U.)	Physique
		Melle DEBRAUX	Botanique
		M. PETRESCO	Mathématiques
		M. PIERI	Biologie animale
		M. WOJTKOWIAK	Chimie
		M. AVIGNON	Physique
		M. MINN	Physique
		M. MOUTON	Physique
		M. TARDY (E.N.S.M.)	Mécanique
		M. MOLINARO	Mathématiques
Professeurs sans chaire		M. GOBIN (E.N.S.M.)	Chimie
		M. CAVET	Sciences de la Terre
		M. OTTMANN	Sciences de la Terre
		M. MEZENCEV (E.N.S.M.)	Physique
		M. DUPONT	Biologie végétale
		M. ROUXEL	Chimie
		M. QUINIOU	Chimie
		Melle OFFRET (E.N.S.M.)	Physique
		M. LASKAR	Physique
		M. GOUREAUX	Physique

Maîtres de Conférences

M. FORESTIER
M. SAUDRAY
M. MARTIN
M. LE DOUARIN Georges
M. AMOURIQ
Melle ASTIE (C.S.U.)
M. LAMEAU (E.N.S.M.)
Mme LE DOUARIN Nicole
M. TOURNOUX
M. GUEVEL (E.N.S.M.)
M. GOUIN (C.S.U.)
M. POINTEAU (E.N.S.M.)
M. SULMONT (E.N.S.M.)
M. BARDON
M. LONCKE
M. LEBRUN
Mme NICOLAS
M. IBISCH
M. FOUQUES
M. ROSIER
M. LEBORGNE
Melle LEYCURAS
M. REMY (C.S.U.)
M. LE BIHAN
M. MATZ (C.S.U.)
M. CHABANEL
M. NICOLAS

Secrétaire de la Faculté

M. PAILLET

Sciences de la Terre

Biologie animale
Chimie
Biologie végétale
Psychophysiologie
Botanique
Mathématiques
Biologie végétale
Chimie minérale
Mathématiques
Chimie
Chimie
Mathématiques
Physique
Physique
Biologie animale
Biologie végétale

Maître de Conférences associé

Mathématiques
Physique
Mathématiques
Physique
Chimie
Physique
Biologie
Chimie
Sciences de la Terre

Attaché Principal

M. COBIN (E.N.S.M.)
M. CAVET
M. OTTMANN
M. MEZENECY (E.N.S.M.)
M. DUPONT
M. ROUXEL
M. QUINOU
Melle OFFRET (E.N.S.M.)
M. LASKAR
M. COUREUX

Professeurs sans chaire

A mon Maître,
F. GOBIN

A mes parents,

A ma femme.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, sous la haute direction de Monsieur le Professeur F. GOBIN, Directeur du Laboratoire, à qui nous tenons à exprimer ici notre plus profonde gratitude.

Nous tenons à remercier Monsieur C. BOUCHY, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie, Monsieur C. LEYMONIE, Chef de la Section "Recherches Métallurgiques" au Laboratoire Babcock-Atlantique de Saint-Nazaire et Monsieur Ph. MAYNIER, Chef de la Section "Traitements Thermiques" au Laboratoire de la Société des Forges et Ateliers du Creusot, qui, outre les conseils qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer, ont bien voulu accepter de participer à la commission d'examen.

Et nous ne voudrions pas oublier dans ces remerciements, tous les techniciens, chercheurs et élèves qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.

S O M M A I R E

INTRODUCTION -

Chapitre 1 - ETAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LE REVENU

- 1,1 - Décomposition de la martensite de trempe
- 1,2 - Décomposition de l'austenite résiduelle
- 1,3 - Décomposition de la martensite à bas carbone
- 1,4 - Evolution du carbure ϵ

Chapitre 2 - PROCEDES EXPERIMENTAUX ET RESULTATS

- 2,1 - Matériaux utilisés
 - 2,11 - Nuances, compositions chimiques
 - 2,12 - Traitements de trempe
- 2,2 - Analyse dilatométrique
 - 2,21 - Dispositions expérimentales
 - 2,22 - Résultats
- 2,3 - Analyse thermique différentielle
 - 2,31 - Dispositions expérimentales
 - 2,32 - Résultats
- 2,4 - Essais de dureté
 - 2,41 - Dispositions expérimentales
 - 2,42 - Résultats
- 2,5 - Microscopie électronique
 - 2,51 - Obtention des répliques
 - 2,52 - Résultats

Chapitre 3 - INTERPRETATIONS ET APPLICATIONS

- 3,1 - Calcul des énergies d'activation
- 3,2 - Rappel sur la diffusion dans les métaux
 - 3,21 - La diffusion du carbone
 - 3,22 - L'autodiffusion du fer
 - 3,23 - La diffusion des éléments d'addition
- 3,3 - Conclusions
 - 3,31 - Le rôle du carbone
 - 3,32 - Le rôle du fer
 - 3,33 - Le rôle des éléments d'addition
 - 3,34 - Proposition d'un modèle de transformation.
- 3,4 - Applications
 - 3,41 - Etablissement de la formule d'équivalence
 - 3,42 - Calcul des temps équivalents
 - 3,43 - Représentation paramétrique

CONCLUSION -

I N T R O D U C T I O N

Tout métal ou alliage et en particulier l'acier, subit entre son élaboration et son utilisation un certain nombre de traitements. Parmi ceux-ci il faut accorder une attention toute spéciale aux traitements thermiques dont le but est de conférer aux matériaux les caractéristiques mécaniques optimales en vue d'une utilisation déterminée.

Le traitement thermique de revenu qui fait l'objet de notre étude, a des effets bien précis sur les propriétés mécaniques des aciers, effets dont les applications industrielles sont nombreuses. D'après le Metals Handbook (1), le revenu peut se définir comme étant : "Un processus consistant à réchauffer un acier trempé, durci ou normalisé, à une température inférieure à la température de transformation et à le refroidir ensuite suivant une loi de refroidissement quelconque".

Les effets d'un traitement thermique dépendent d'un certain nombre de facteurs qui sont, dans l'ordre chronologique : la composition chimique, l'état initial, la vitesse d'échauffement, la température de traitement, le temps de maintien à cette température et la vitesse de refroidissement. Mentionnons enfin l'influence de la forme des pièces traitées et des conditions de traitement (atmosphères contrôlées ou non).

a) Composition chimique

Théoriquement, l'acier est un alliage de fer et de carbone. Pratiquement l'élaboration d'un tel matériau nécessite l'utilisation d'éléments tels que le manganèse et le silicium, éléments que nous retrouverons donc en teneurs plus ou moins fortes dans l'alliage obtenu. Le produit final contiendra également des impuretés, principalement du soufre et du phosphore. Les propriétés mécaniques consécutives au revenu dépendront de la teneur en carbone de l'acier, mais aussi des teneurs en éléments d'élaboration et en impuretés.

Pour élaborer un acier allié, on ajoutera intentionnellement aux constituants déjà mentionnés un ou plusieurs éléments en quantité suffisante pour produire un effet voulu et perceptible.

b) Etat initial

Si nous suivons l'évolution d'un acier depuis sa préparation jusqu'à son utilisation, nous constatons que le revenu est le dernier traitement, ou tout au moins l'un des derniers, que subit le métal avant sa mise en service. Il appa-

raît alors impossible de ne pas tenir compte des antécédents de l'alliage au moment d'effectuer le traitement de revenu. Ces antécédents peuvent se résumer comme suit : mode d'élaboration, traitements mécaniques, traitements thermiques. De tous ces facteurs, le plus important pour notre étude est le traitement thermique de trempe, car il se situe immédiatement avant le revenu et contient donc toute l'histoire antérieure du métal. Ce problème a été étudié récemment par LEYMONIE dans le cas du revenu de l'acier 15 CDV 6 (2).

c) Vitesse d'échauffement

C'est un facteur auquel on ne porte généralement que peu d'intérêt. Il s'est avéré cependant que ce paramètre pouvait avoir une grande influence sur le déroulement des transformations au cours du revenu. Ainsi COLOMBIER et MICHEL (3) ont montré, pour un acier rapide, que des vitesses d'échauffement de 25, 100 et 600°C/h conduisaient à des structures très nettement différentes les unes des autres.

d) Température de traitement

Cette température dépend essentiellement des résultats que l'on veut obtenir. Rappelons qu'un revenu à basse température aura pour effet de supprimer, ou tout au moins de diminuer, les contraintes consécutives à la trempe sans modification importante de la dureté, alors qu'un revenu à haute température conduira à un adoucissement beaucoup plus prononcé.

e) Temps de maintien

Le temps de maintien est fonction des résultats envisagés. D'une manière générale on obtient un adoucissement prononcé pendant les trente premières minutes de maintien environ, puis la dureté diminue lentement et progressivement. Ces résultats sont toutefois fortement modifiés quand les aciers sont susceptibles d'être le siège du phénomène de durcissement secondaire.

Il existe une très grande interdépendance entre ces deux derniers facteurs. L'équivalence d'effet entre le temps et la température a été mise en évidence par HOLLOMON et JAFFE (4) dans le cas de l'adoucissement au revenu des aciers au carbone. L'interdépendance du temps et de la température est liée à un paramètre P_0 tel que :

$$P_0 = T (C + \lg t)$$

où T est la température, t le temps et C une constante.

Plus récemment, MAYNIER et ses collaborateurs (5) ont démontré que les phénomènes de diffusion, dont l'adoucissement au revenu fait partie, peuvent être représentés par un paramètre P tel que :

$$P = \left(\frac{1}{T} - \frac{nR}{\Delta H} \lg \frac{t}{t_0} \right)^{-1}$$

où T = température en °K

t = temps

t_0 = unité de temps de référence

ΔH = énergie d'activation du phénomène

R = constante des gaz parfaits

n = logarithme népérien de 10

P représente alors la température d'un cycle équivalent.

f) Vitesse de refroidissement

Dans la définition citée précédemment, le Metals Handbook (1) parle de "loi de refroidissement quelconque". Cette affirmation est certes vérifiée souvent, mais il faut toutefois faire une réserve importante. En effet de nombreux chercheurs, particulièrement JOLIVET et CHOUTEAU (6), ont montré que la vitesse de refroidissement constitue un facteur essentiel du phénomène de fragilité de revenu des aciers.

Tous ces facteurs aboutissent à un mécanisme de revenu qui se caractérise par un phénomène de précipitation et d'évolution des précipités et par un phénomène de transformation de la matrice. Le but du présent travail est d'essayer de déterminer l'importance relative de ces deux phénomènes et d'étudier l'influence des éléments d'addition sur ces mécanismes.

Après avoir rappelé l'état actuel de nos connaissances sur le revenu, nous exposerons nos méthodes expérimentales et les résultats, puis nous donnerons les interprétations et les applications de ces résultats.

Chapitre 1

ETAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LE REVENU

Avant d'entreprendre l'étude des différentes phases que l'on rencontre au cours du revenu, il est indispensable de faire le bilan des produits obtenus après trempe.

Le chauffage à la température d'austénitisation conduit à une structure totalement austénitique. Si la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse critique de trempe martensitique, nous aurons finalement en présence deux constituants : martensite et austénite résiduelle.

La martensite est une solution sursaturée de carbone dans la ferrite : il s'agit donc d'une phase hors d'équilibre qui sera susceptible de se transformer en une autre phase possédant une stabilité plus grande.

L'austénite résiduelle est la fraction d'austénite non transformée au cours de la trempe. La quantité d'austénite résiduelle obtenue dépend à la fois de l'acier étudié et du traitement de trempe.

On considère actuellement que les réactions qui se produisent au cours du revenu peuvent se diviser en plusieurs stades qui sont :

- décomposition de la martensite de trempe, riche en carbone, qui donne naissance à un carbure de transition, distinct de la cémentite, appelé carbure ϵ et à une martensite à faible teneur en carbone, à tétragonalité plus faible (le rapport $\frac{c}{a}$ devient plus petit).

- décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et en carbure.

- décomposition de la martensite à bas carbone pour aboutir à une structure ferrite-cémentite.

- évolution du carbure ϵ qui se transforme en carbure χ , ce dernier se transformant finalement en cémentite.

Ces différentes réactions se schématisent souvent de la manière suivante :

(Fig. 1)

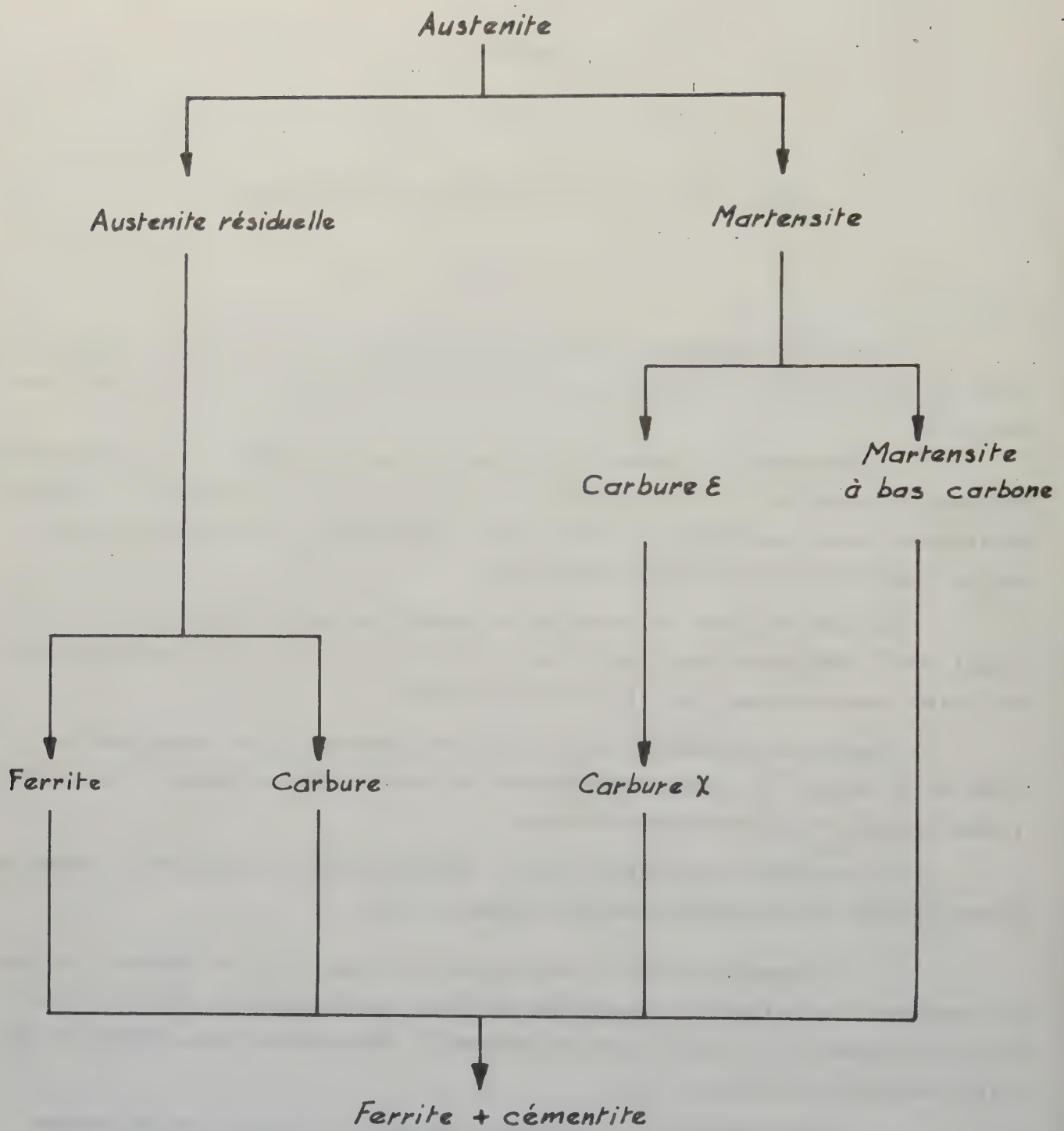


Figure 1

La réalité n'est certes pas aussi simple, car toutes ces réactions se recouvrent plus ou moins. Remarquons aussi que les intervalles de température donnés sur ce schéma, ne sont pas rigoureux : la teneur en carbone de l'acier et la présence d'éléments d'addition peuvent modifier ces valeurs.

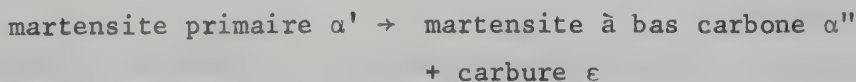
1,1 - DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE DE TREMPE

Le mécanisme de cette réaction resta inexpliqué pendant fort longtemps. Tout au plus se hasardait-on à dire que la martensite de trempe se transformait en ferrite et en cémentite.

C'est en 1940 que fut signalé pour la première fois l'existence d'un carbure formé à basse température, distinct de la cémentite. Par diffraction électronique, HEIDENREICH, STURKEY et WOODS (7) ont étudié le revenu d'un acier à 0,9 % C et ont obtenu le spectre d'une phase hexagonale compacte isomorphe du nitrure de fer ϵ . En 1951, JACK (8) utilisant la diffraction des rayons X a trouvé, pour un acier à 1,57 % C, que cette nouvelle phase présentait une structure hexagonale compacte. Compte tenu de son analogie avec le nitrure de fer ϵ , JACK appela cette phase "carbure de fer ϵ ".

La composition de ce carbure est encore mal connue. Une conclusion paraît toutefois faire l'unanimité : sa richesse en carbone. Les formules proposées sont très diverses, s'étendant de Fe_2C à $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$. Une composition probable est celle donnée par LEMENT (9) et MENSTER (10), à savoir : $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$. Mais plus récemment FAU (11) a proposé $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, formule établie à partir d'essais dilatométriques.

On a admis pendant longtemps que la décomposition de la martensite se produisait d'une manière homogène et continue. On considérait donc que, pendant la formation du carbure, le rejet du carbone en solution solide dans la martensite primaire se produisait de la même manière dans toute la masse de l'échantillon. Mais, en 1947, KURDJUMOV et LYSSAK (12) ont observé que la décomposition de la martensite était en réalité hétérogène et discontinue, suivant le mécanisme :



Un peu plus tard, ces mêmes chercheurs montraient que la teneur en carbone de cette martensite α'' était de 0,25 % (13).

1,2 - DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE

De nombreux chercheurs ont étudié ce problème, mais là encore, les conclusions sont assez variées. Il est certain que la décomposition de l'austénite résiduelle donne naissance à de la ferrite et à un carbure, mais la nature de ce carbure est fort discutée. Pour MENSTER (10), il s'agit du carbure ϵ , alors que OWEN (14) croit à la présence de cémentite.

Etudiant ce phénomène par microscopie électronique en utilisant la technique des répliques, IRVINE, PICKERING et GARSTONE (15) constatent que dans le cas d'un acier à 0,9 % C, les zones austénitiques semblent rester inchangées jusqu'à environ 300°C ; à ce moment l'austenite se transforme en une sorte de bainite inférieure.

Toujours par microscopie électronique, KELLY et NUTTING (16) constatent que le revenu à 300°C d'un acier à 1 % C semble éliminer les particules perpendiculaires aux macles, alors que les particules situées le long des joints de macle deviennent prédominantes. Ces dernières ont été identifiées comme étant des particules de cémentite.

Utilisant la diffraction des électrons et des rayons X, FAU (11) identifie comme produit de la décomposition de l'austenite, le carbure χ (carbure de Hägg) qui aurait pour formule Fe_5C_2 . Mais il est possible que cette décomposition passe par le stade intermédiaire du carbure ϵ .

1,3 - DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE A BAS CARBONE

Selon LEMENT, AVERBACH et COHEN (17) la décomposition de la martensite à bas carbone pourrait se produire soit par élimination continue de carbone pendant la précipitation de Fe_3C jusqu'à ce que la martensite perde sa tétragonalité, soit par transformation discontinue de la martensite en ferrite et cémentite. Seul le premier mécanisme semble être admis actuellement.

Ainsi KUO (18), reprenant les résultats de plusieurs chercheurs, a pu montrer que la teneur en carbone de la matrice décroissait régulièrement pendant ce stade du revenu. A l'aide de mesures de largeurs de raies obtenues par diffraction des rayons X, KURDJUMOV et OSLON (19) ont établi qu'au cours d'un revenu à 200°C la teneur en carbone de la matrice décroît rapidement et fortement au début du revenu, pour diminuer lentement et progressivement ensuite. Plus récemment, FAU (11) a mis en évidence l'amincissement progressif des raies de la martensite à bas carbone.

1,4 - EVOLUTION DU CARBURE ϵ

On a pensé pendant longtemps que ce carbure se transformait directement en cémentite. A la suite d'essais par analyse magnétique, LEMENT, AVERBACH et COHEN (17) suggèrent que le carbure ϵ se décompose pour donner le carbure de Hägg. Employant la même méthode instrumentale, CRANGLE et SUCKSMITH (20) admettent, lors d'un revenu au dessus de 300°C, l'existence d'un carbure de fer présentant une teneur en carbone plus élevée que celle de la cémentite. Le calcul conduit à une teneur de 8,9 % C qui est celle du percarbure de fer Fe_{20}C_9 , formule quelque peu différente de celle citée précédemment, à savoir Fe_5C_2 . L'existence du carbure de

Hägg est encore confirmée par POMEY et COUDRAY (21). Ce carbure de Hägg se transformera ensuite pour donner de la cémentite Fe_3C .

Toutes ces réactions fort complexes aboutissent donc à une structure stable composée de ferrite et de cémentite.

Chapitre 2

PROCEDES EXPERIMENTAUX ET RESULTATS

Les méthodes d'investigation que nous avons étudiées sont les suivantes : dilatométrie, analyse thermique différentielle, essais de dureté, microscopie électronique.

2,1 - MATERIAUX UTILISES

2,11 - Nuances, compositions chimiques

Nous avons choisi cinq aciers de provenance commerciale dont les utilisations dans le domaine industriel sont à la fois nombreuses et variées. Il s'agit d'un acier non allié et de quatre aciers faiblement alliés. Ces cinq nuances ont un point commun : une teneur en carbone sensiblement constante, à savoir 0,35 % environ. Ce fait nous permettra de mettre en évidence l'influence des éléments d'addition nickel, chrome et molybdène. La symbolisation AFNOR et la composition chimique des matériaux sont les suivantes :

	C	S	P	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	
XC 38	0,36	0,019	0,019	0,36	0,67	0,06	0,08	0,07	non décelé	Traces	
30 NC 11	0,31	0,007	0,020	0,25	0,55	0,01	2,80	0,56	non décelé	Traces	
35 NC 6	0,33	0,010	0,017	0,29	0,75	non décelé	1,50	1,00	non décelé	Traces	
35 C 8	0,34	0,006	0,011	0,34	0,50	0,12	0,27	2,08	0,03	Traces	
35 CD 4	0,34	0,006	0,022	0,35	0,77	non décelé	0,03	1,10	0,28	Traces	

2,12 - Traitements de trempe

Les températures d'austénitisation retenues sont les suivantes :

XC 38	-	θ	=	850°C
30 NC 11	-	θ	=	830°C
35 NC 6	-	θ	=	850°C
35 C 8	-	θ	=	875°C
35 CD 4	-	θ	=	850°C

Les temps de maintien dépendent des dimensions des échantillons étudiés.

Dans tous les cas, le refroidissement s'effectue en plongeant les éprouvettes dans de l'eau salée à la température ambiante.

Après traitement, les échantillons subissent un contrôle de dureté. Nous avons utilisé le pénétrateur Vickers sous une charge de 40 daN. Les valeurs moyennes obtenues sont :

XC 38	HV = 640
30 NC 11	HV = 615
35 NC 6	HV = 635
35 C 8	HV = 635
35 CD 4	HV = 630

Si l'on se réfère aux diagrammes de transformations en refroidissement continu, on constate que pour les cinq aciers étudiés, le refroidissement conduit au domaine martensite et austenite résiduelle. Il est donc nécessaire de connaître la quantité d'austenite retenue après trempe. La courbe donnant la quantité d'austenite résiduelle en fonction de la teneur en carbone tracée par COHEN (22) laissait prévoir des teneurs très faibles, de l'ordre de 2 à 3 % (Fig. 2). Des dosages précis par radio-cristallographie confirment cette prévision :

:	:	:	:	:	:	:
Nuance	XC 38	30 NC 11	35 NC 6	35 C 8	35 CD 4	:
:	:	:	:	:	:	:
Austenite	≤ 2	~ 1	~ 2	< 1	≤ 1	:
résiduelle en %	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

Compte tenu des valeurs obtenues, on peut dire que notre étude porte essentiellement sur le revenu de la martensite.

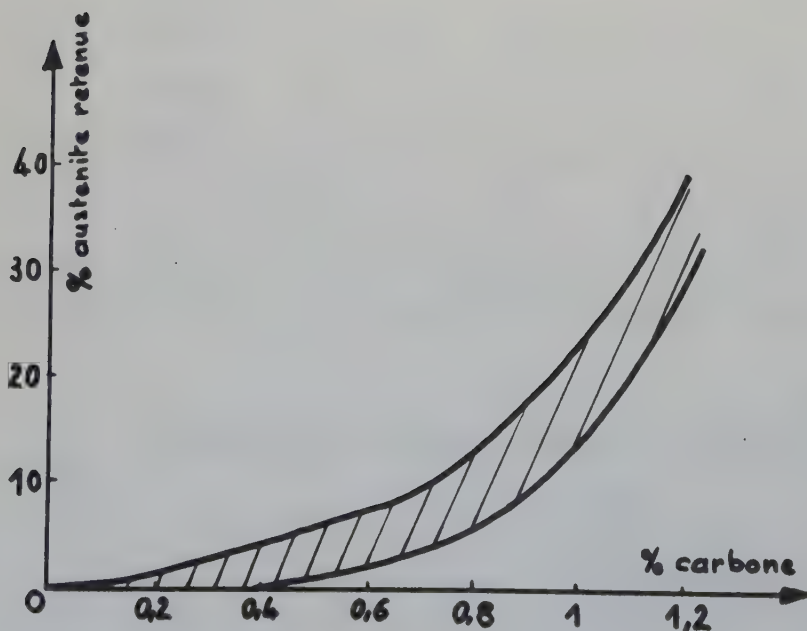


Fig. 2 - D'après COHEN

2,2 - ANALYSE DILATOMETRIQUE

2,21 - Dispositions expérimentales

L'équipement de base de l'appareil utilisé est celui du dilatomètre CHEVENARD à enregistrement mécanique. Quelques modifications nous ont permis de transformer cet appareil en dilatomètre absolu. Un nouveau type d'éprouvette a dont été mis au point (Fig. 3)

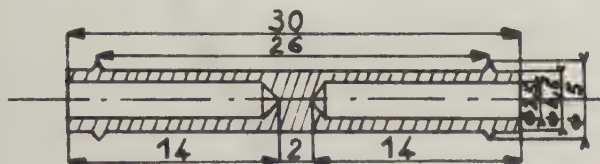


Fig. 3

La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique placé dans l'échantillon. La dilatation est détectée par un capteur de déplacement. Ces deux grandeurs sont transmises à un enregistreur type X-Y. L'amplification des variations de dilatation est de 1 250.

Les échantillons sont chauffés à une vitesse de 150°C/h jusqu'à 550°C environ, sans maintien. Le refroidissement s'effectue dans le four ouvert.

2,22 - Résultats

Les courbes obtenues mettent en évidence deux anomalies au cours du chauffage (Fig. 4, 5, 6, 7, 8). Compte tenu de l'allure de ces courbes, sans changements de courbure nets, la détermination des points de transformation est difficile. De nombreux chercheurs se sont déjà heurtés à ce problème et ont proposé bon nombre de solutions dont certaines sont clairement expliquées par BERGER (23). La méthode que nous avons utilisée est la règle des tangentes. Dans ces conditions les températures de transformation sont données avec une précision de plus ou moins 5°C.

Les deux anomalies mentionnées ci-dessus apparaissent pour chaque acier étudié. Toutefois l'amplitude et surtout la position des points de transformations varient légèrement en fonction des éléments d'addition :

	1ère Transformation		2ème Transformation	
	Début	Fin	Début	Fin
XC 38	95°C	160°C	260°C	390°C
30 NC 11	95°C	150°C	245°C	395°C
35 NC 6	100°C	150°C	235°C	370°C
35 C 8	105°C	160°C	245°C	395°C
	95°C	145°C	240°C	380°C

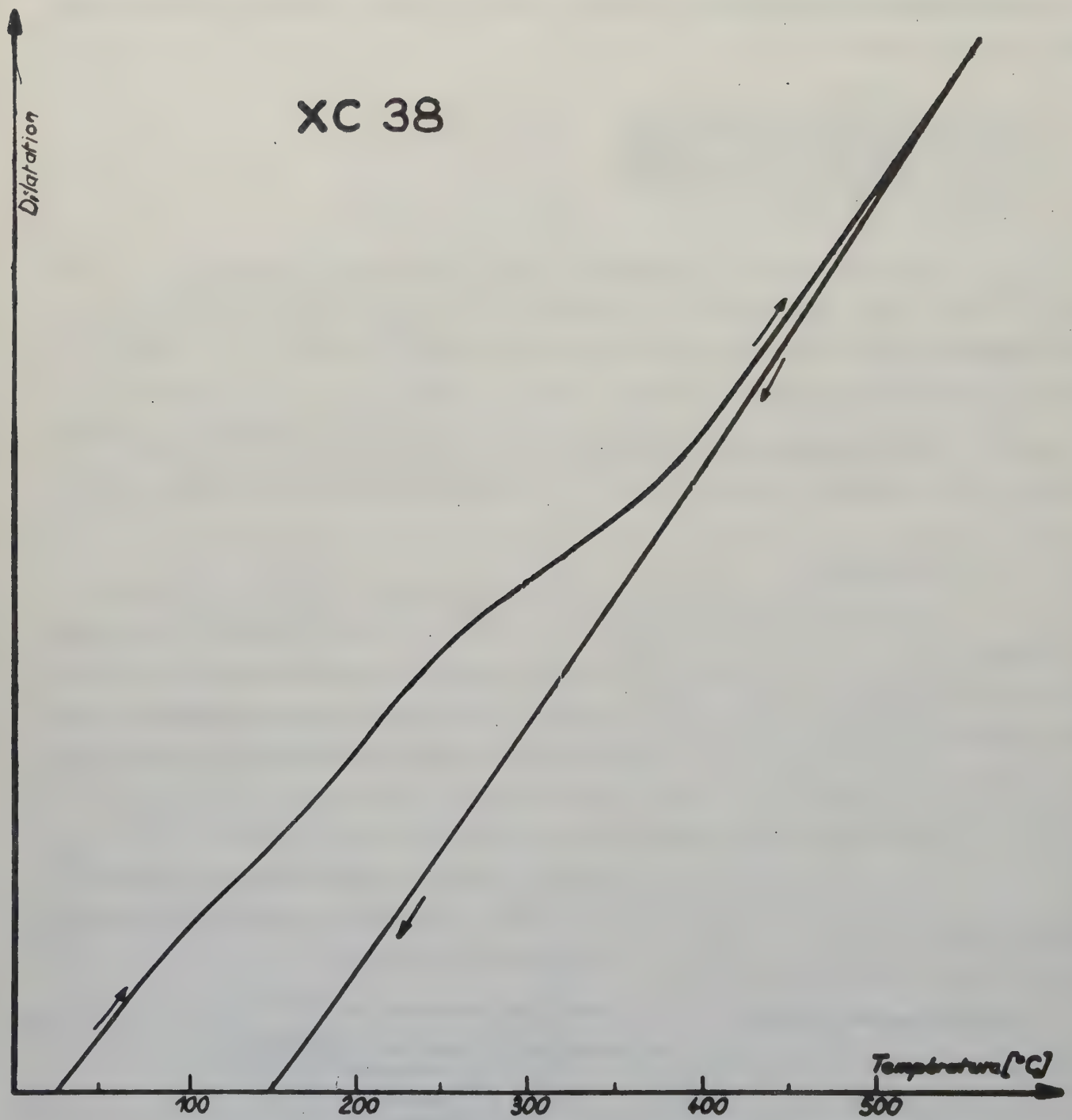


Figure 4

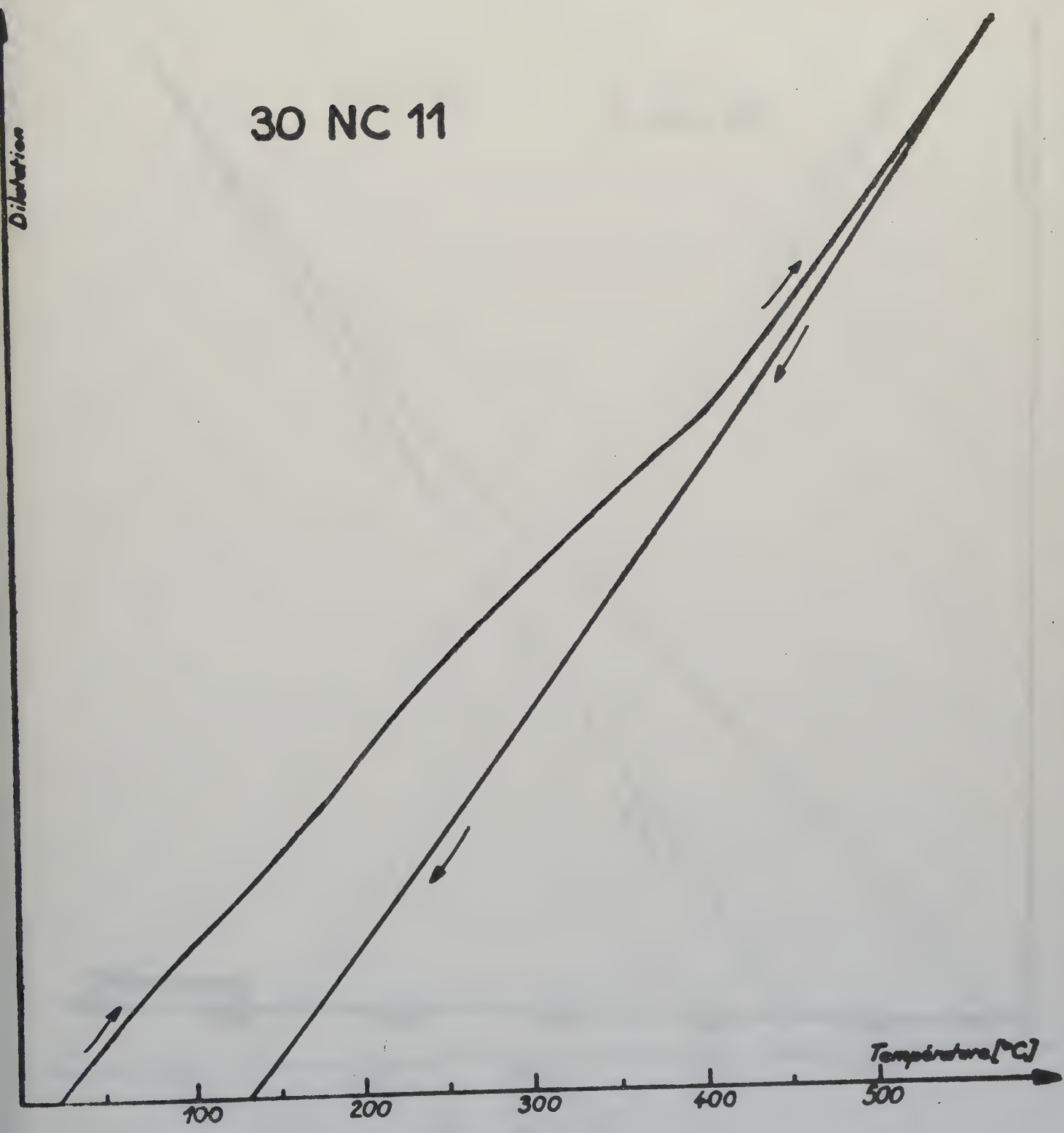


Figure 5

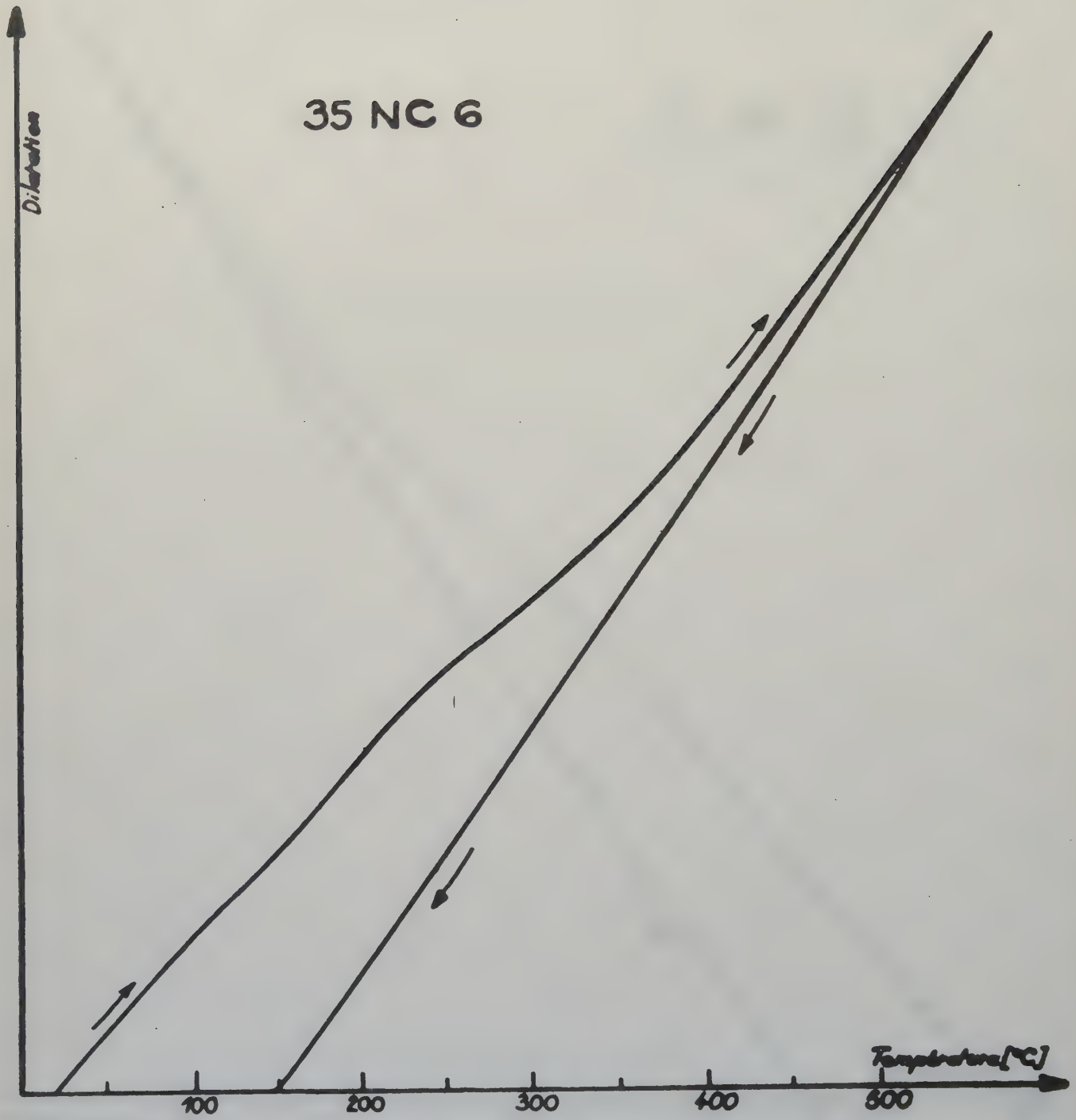


Figure 6

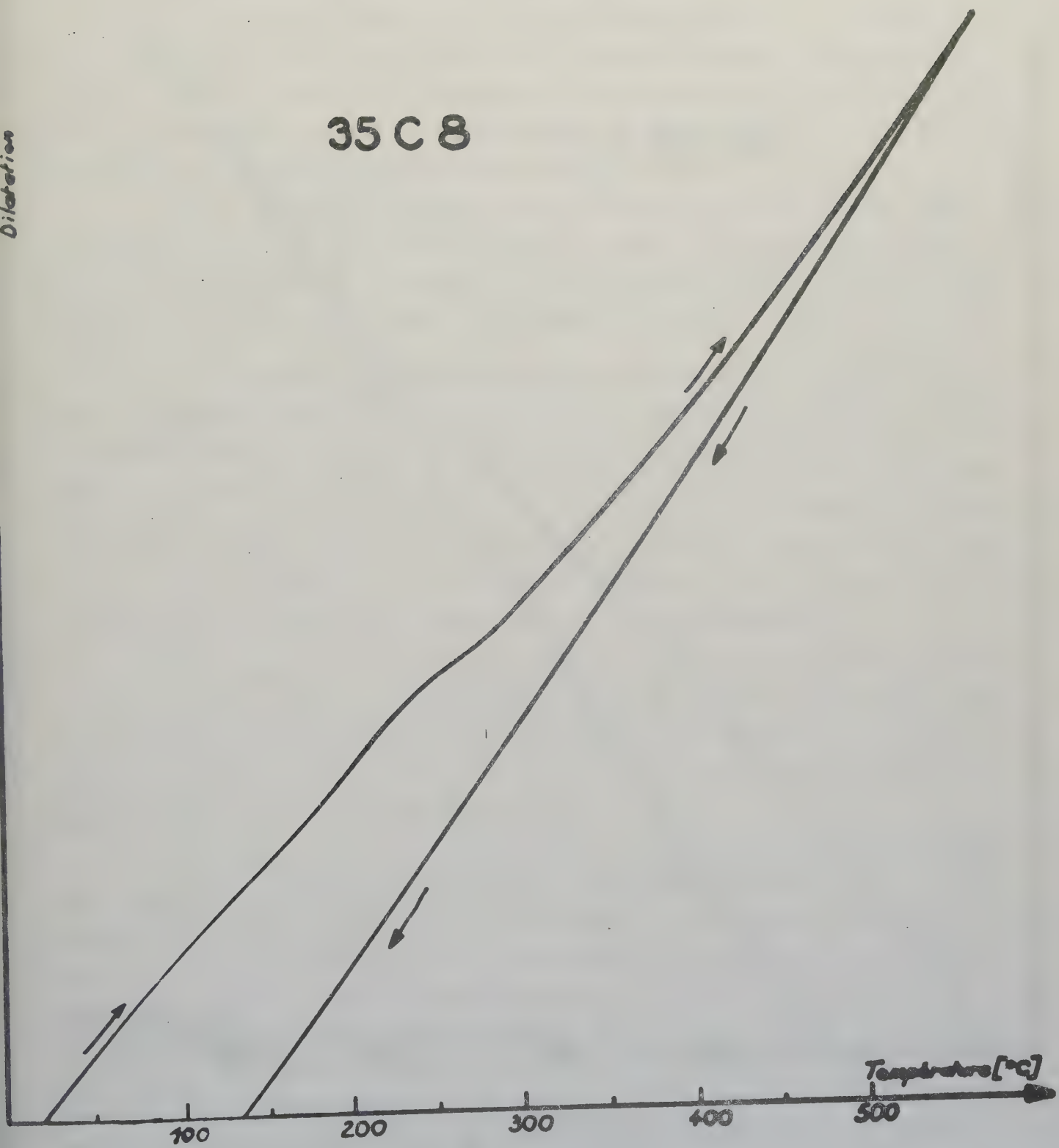


Figure 7

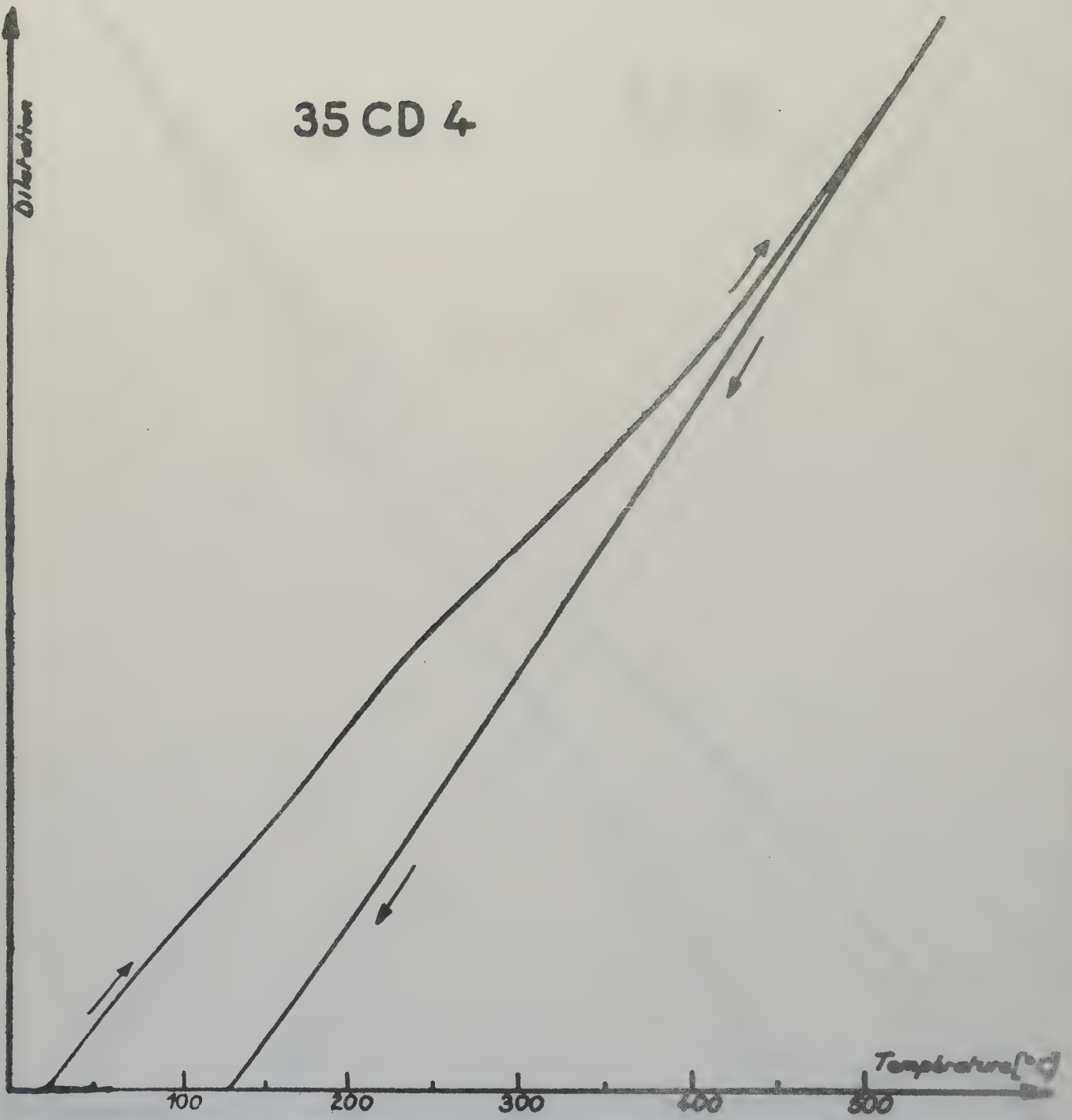


Figure 8

Les nombreuses études relatives au mécanisme du revenu nous permettent d'interpréter ces courbes dilatométriques. La première contraction, située entre 100 et 150°C environ, correspond à la décomposition de la martensite α' pour donner le carbure ϵ et la martensite α'' à faible teneur en carbone.

La deuxième contraction, nettement plus marquée que la précédente et située entre 250 et 380°C environ, est due à plusieurs réactions : décomposition de la martensite α'' en ferrite et en cémentite, transformation du carbure ϵ en carbure χ puis en cémentite. La mise en évidence séparée de ces différentes réactions n'est possible qu'en utilisant plusieurs méthodes instrumentales.

Si ce mécanisme de transformation s'applique aux cinq aciers étudiés, il convient cependant de faire quelques remarques dans le cas des quatre aciers faiblement alliés. De nombreux chercheurs et particulièrement BAIN et PAXTON (24) se sont attachés à définir l'influence des éléments d'addition.

Le rôle de ces éléments dépendra de leur affinité pour la matrice ou pour les carbures. Ainsi le nickel, le silicium et la presque totalité du manganèse se dissolvent dans la ferrite, quelle que soit la teneur en carbone. D'autres éléments, par exemple le vanadium, se retrouvent dans les carbures. Enfin, le chrome et le molybdène ont un comportement intermédiaire : ils ont un pouvoir carburigène certain, mais se dissolvent toutefois un peu dans la ferrite. Les aciers étudiés ayant des teneurs en silicium et en manganèse sensiblement équivalentes, nous ne retiendrons que l'influence du nickel, du chrome et du molybdène.

Le nickel, entièrement présent dans la matrice, peut gêner la formation du carbure ϵ : c'est ce qui explique le début de la courbe dilatométrique du 30 NC 11 (Fig. 5) qui révèle une première contraction à peine marquée. Ce phénomène n'est pas sensible dans le cas du 35 NC 6, par suite d'une teneur en nickel plus faible et d'une teneur en chrome supérieure.

La faible teneur en chrome dissout dans la matrice et surtout le rôle carburigène de cet élément ne perturbent pas cette première contraction : c'est pourquoi le début des courbes des aciers 35 NC 6, 35 C 8 et 35 CD 4 (Fig. 6, 7, 8) reste inchangé par rapport à celui de l'acier non allié. Mais cette faible teneur a toutefois une action importante sur la matrice : il ralentit le passage de la structure quadratique à la structure cubique, d'où la fin de la deuxième contraction beaucoup plus difficile pour les trois nuances mentionnées ci-dessus. Ce phénomène est encore accentué dans le cas du 35 C 8 et du 35 CD 4 à cause de la présence du molybdène, élément dont l'influence est supérieure à celle du chrome, même pour des faibles teneurs.

Pour compléter ces premières informations, nous avons fait appel à une deuxième méthode instrumentale : l'analyse thermique différentielle.

2,3 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

2,31 - Dispositions expérimentales

Nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel. Cette technique d'analyse consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon étudié et une substance thermiquement inerte (Pyros).

Considérons en effet deux échantillons de substances différentes dont l'un seulement présente une anomalie dans le domaine de températures considéré. Si les deux échantillons sont soumis au même régime thermique, la différence de température entre les deux corps reste nulle, sauf aux environs immédiats de la température à laquelle l'échantillon étudié subit le phénomène. Cette différence de température se traduit alors par une anomalie dont la position, l'étendue thermique et l'amplitude permettent de caractériser la transformation.

Les deux grandeurs à mesurer sont transmises à un enregistreur électronique à deux pistes qui nous donne la température et la différence de température en fonction du temps. Un déplacement de 27 mm par rapport à la ligne de base correspond à une différence de température de 1°C.

L'échantillon et les deux étalons sont chauffés à une vitesse de 150°C/h jusqu'à 625°C environ, sans maintien. Le refroidissement s'effectue four coupé.

2,32 - Résultats

Là encore la détermination des points caractéristiques a donné lieu à de nombreuses théories (25, 26, 27, 28). Sachant qu'une transformation se traduit généralement par un pic, on admet maintenant que le point où la courbe d'analyse thermique se sépare de la ligne de base correspond au début d'une transformation et que le sommet du pic marque la fin de cette transformation.

Connaissant ces précisions, nous remarquons que la première anomalie des courbes d'analyse thermique (Fig. 9, 10, 11, 12, 13) se situe entre 190 et 280°C, et cela quel que soit l'acier. Il est donc à noter, d'une part, que cette anomalie n'apparaissait pas sur les courbes dilatométriques mais que, d'autre part, la première contraction dilatométrique n'est pas décelée par l'analyse thermique différentielle. Cette première contraction marquait la précipitation du carbure ϵ et le passage de la martensite de trempe α' à la martensite à bas carbone α'' . Dans ces conditions, l'anomalie d'analyse thermique ne peut être due qu'à une relaxation de la matrice consécutive à cette transformation.

Il y a lieu ensuite de différencier les aciers XC 38 et 30 NC 11 des aciers 35 NC 6, 35 C 8 et 35 CD 4. En effet, au-delà de 280°C la courbe tend à se rapprocher de la ligne de base, le point de contact se situant vers 360°C. Mais dans le

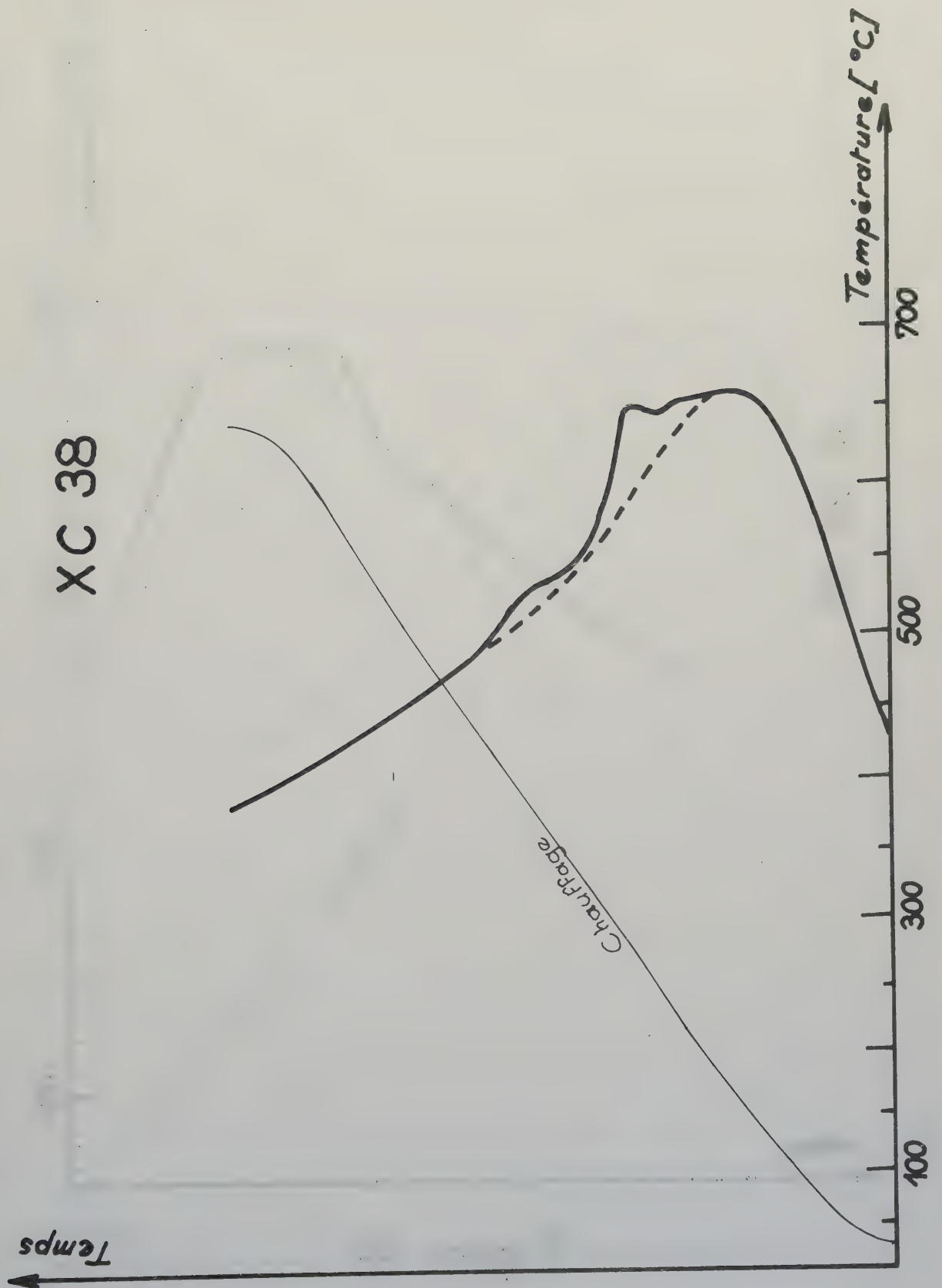


Figure 9

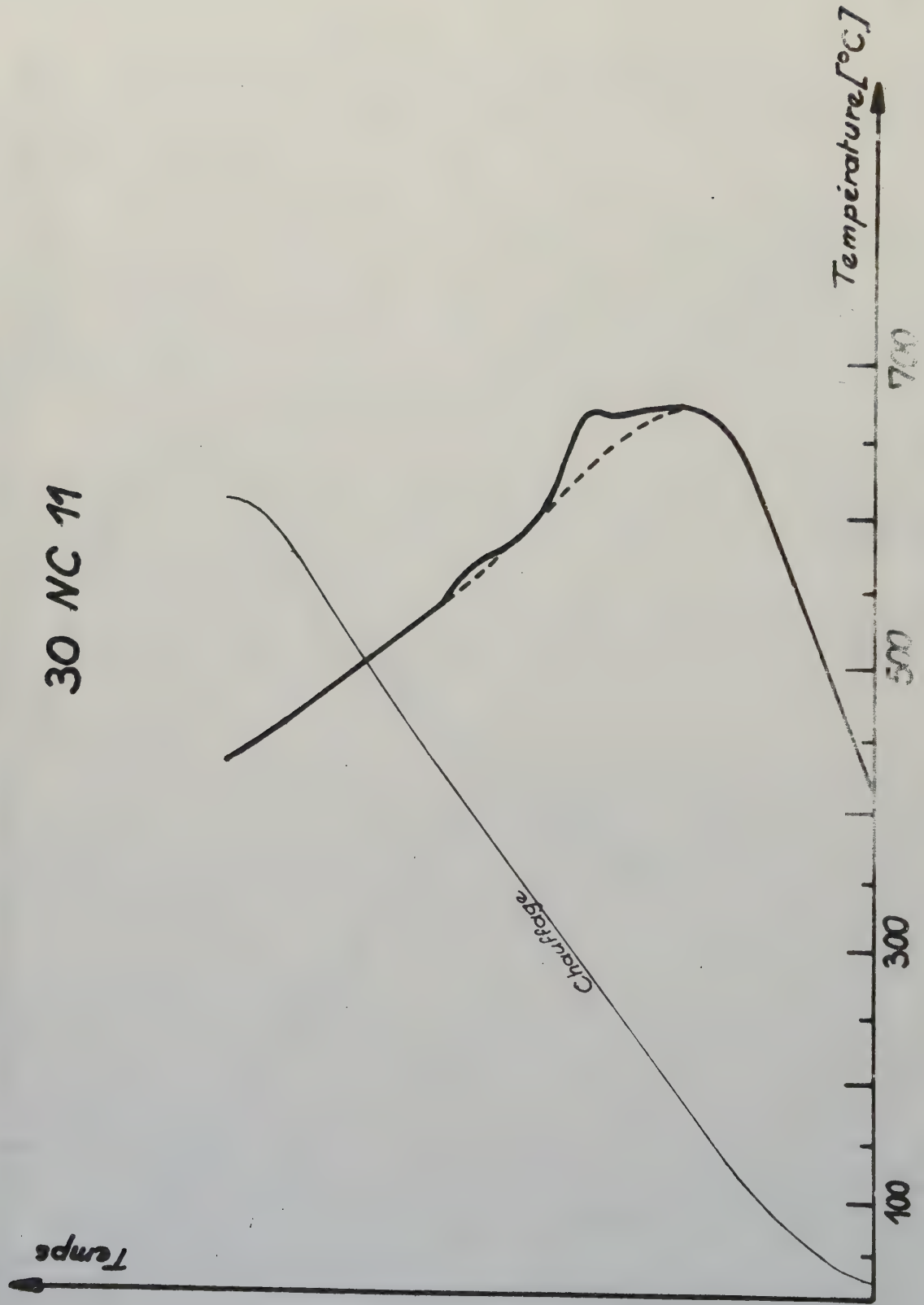


Figure 10

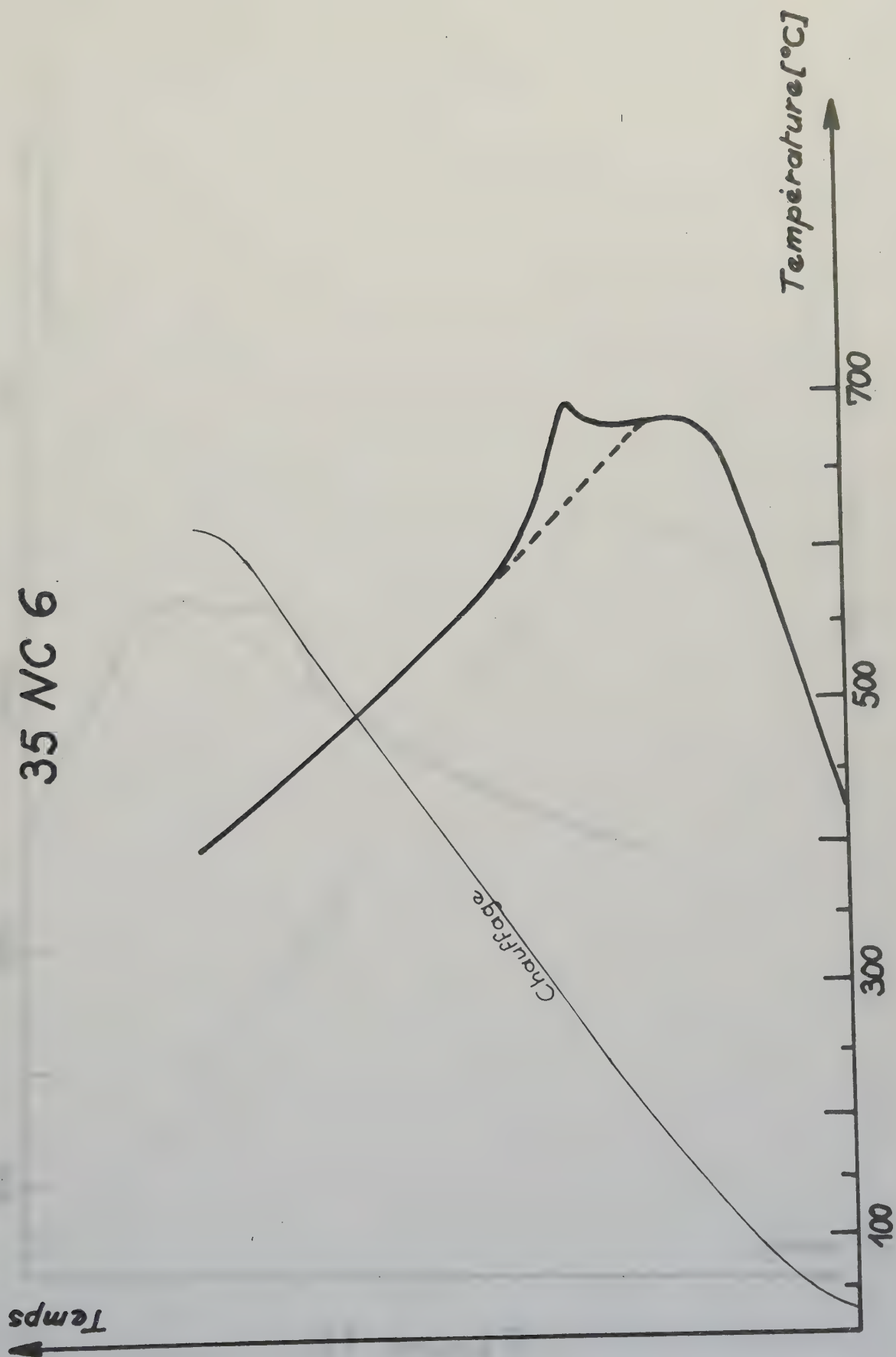


Figure 11

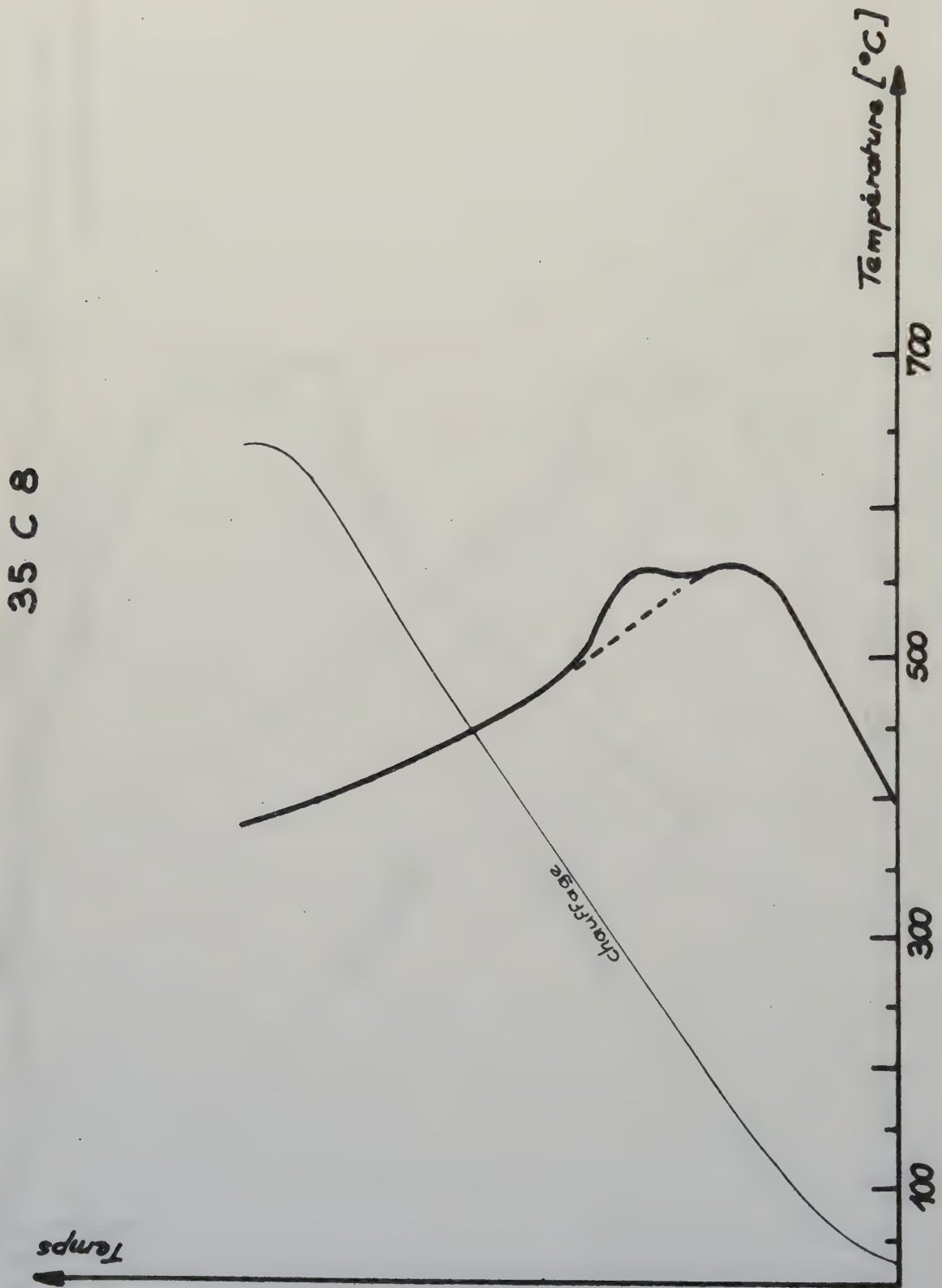


Figure 12

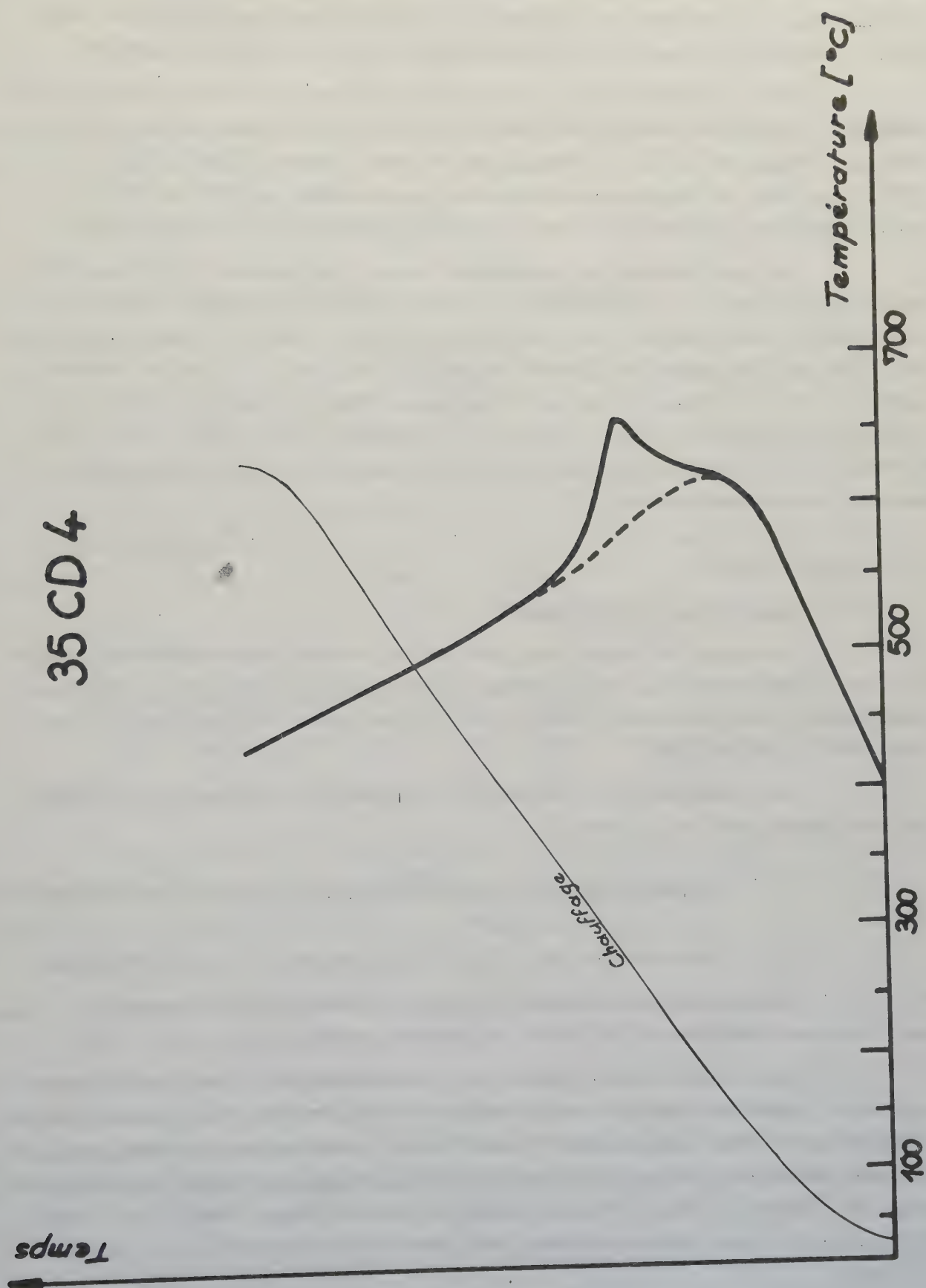


Figure 13

cas des deux premiers aciers, on note un deuxième pic très peu marqué, dont le sommet se place à 390°C, température qui correspond à la fin de la seconde contraction dilatométrique. Ce deuxième pic n'apparaît pas pour les trois autres aciers. Cette anomalie marque le passage de la structure quadratique à la structure cubique.

Nous retrouvons donc les conclusions établies à la fin des essais dilatométriques. Nous avons constaté en effet que la fin de la deuxième contraction dilatométrique était très difficile dans le cas des trois nuances 35 NC 6, 35 C 8 et 35 CD 4 par suite de la présence du chrome et du molybdène. Ce fait est vérifié en analyse thermique différentielle par l'absence du second pic entre 360 et 390°C.

Ces deux méthodes instrumentales nous ont donc permis de mettre en évidence les réactions qui se produisent au cours du revenu. Ces réactions sont de deux sortes : précipitations d'une part, évolutions de la matrice d'autre part. Pour ce qui est de l'influence des éléments d'addition, le nickel, s'il est en teneur suffisante et si la teneur en élément carburigène n'est pas trop forte, gêne la précipitation du carbure ϵ . Quant au chrome et au molybdène, leur action a pour effet de ralentir l'évolution cristallographique de la matrice de la structure quadratique vers la structure cubique.

2,4 - ESSAIS DE DURETE

2,41 - Dispositions expérimentales

Les essais de dureté sont un moyen de contrôle indispensable en métallurgie, car ils apportent toujours des renseignements fort importants sur la nature du métal étudié. Aussi avons-nous traité un assez grand nombre d'échantillons en vue de cette étude sclérométrique.

Les températures et les temps de maintien que nous avons choisis pour ces traitements sont les suivants :

- températures : 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 et 600°C
- temps de maintien : 5, 15 et 30 minutes, 1, 3, 8 et 30 heures.

Les deux autres paramètres des cycles thermiques sont constants : une vitesse de chauffage de 150°C/h et un refroidissement à l'eau.

Les échantillons, cylindres de 15 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur, sont soumis après traitements à un polissage mécanique sous eau avant de subir le contrôle de dureté. Nous avons utilisé l'essai Vickers : pénétrateur en diamant appliqué sous une charge de 40 daN. Tous les calculs sont faits sur la moyenne des deux diagonales de l'empreinte. Nous effectuons douze pointés sur chaque échantillon ; après élimination des deux valeurs extrêmes, nous avons fait la moyenne des dix pointés restants.

Dans le cas d'un petit nombre de mesures, l'intervalle de confiance de la moyenne est donné par :

$$\bar{d} - t_{\alpha}^n \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{d} + t_{\alpha}^n \frac{s}{\sqrt{n}}$$

N'ayant utilisé que la seule relation du calcul de la moyenne, le nombre de degrés de liberté est $n-1$. L'écart type s a pour expression :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (d - \bar{d})^2}{n-1}}$$

et l'expression de l'intervalle de confiance est finalement :

$$\bar{d} - t_{\alpha}^{n-1} \sqrt{\frac{\sum (d - \bar{d})^2}{n(n-1)}} < \mu < \bar{d} + t_{\alpha}^{n-1} \sqrt{\frac{\sum (d - \bar{d})^2}{n(n-1)}}$$

Au seuil de probabilité $\alpha = 0,05$ et pour $(n - 1) = 9$, on lit dans la table donnant les valeurs de t : $t_{0,05}^9 = 2,262$. Les nombreux calculs effectués à partir de nos mesures de dureté nous permettent de dire, avec une probabilité de 95 %, que l'intervalle de confiance de la moyenne est de ± 5 points Vickers.

2,42 - Résultats

Les résultats obtenus peuvent se représenter sous deux formes :

isotherme $HV = f(\lg t)$, où t est le temps en secondes

isochrone $HV = f\left(\frac{1}{T}\right)$, où T est la température absolue en °K.

Dans les deux cas, nous aboutissons à des droites dont le tracé, pour plus de précision, a été réalisé en écrivant les équations au moyen de la méthode statistique des moindres carrés.

Le premier groupe de droites (Fig. 14, 15, 16, 17, 18) montre la décroissance linéaire de la dureté en fonction du logarithme du temps, conclusion tout à fait en accord avec les résultats déjà acquis à ce sujet. La teneur en carbone étant pratiquement constante, on remarque que la pente de ces droites varie quelque peu avec les éléments d'addition. Ainsi la baisse de dureté des aciers 35 C 8 et 35 CD 4 est moins marquée que celle des trois autres aciers. L'action de ces éléments d'addition se fait également sentir par la position des droites dans l'échelle des duretés.

Si la deuxième catégorie de droites montre encore la diminution linéaire de la dureté en fonction de l'inverse de la température absolue, elle révèle de plus que cette diminution se fait en deux temps (Fig. 19, 20, 21, 22, 23). Les équations

XC 38

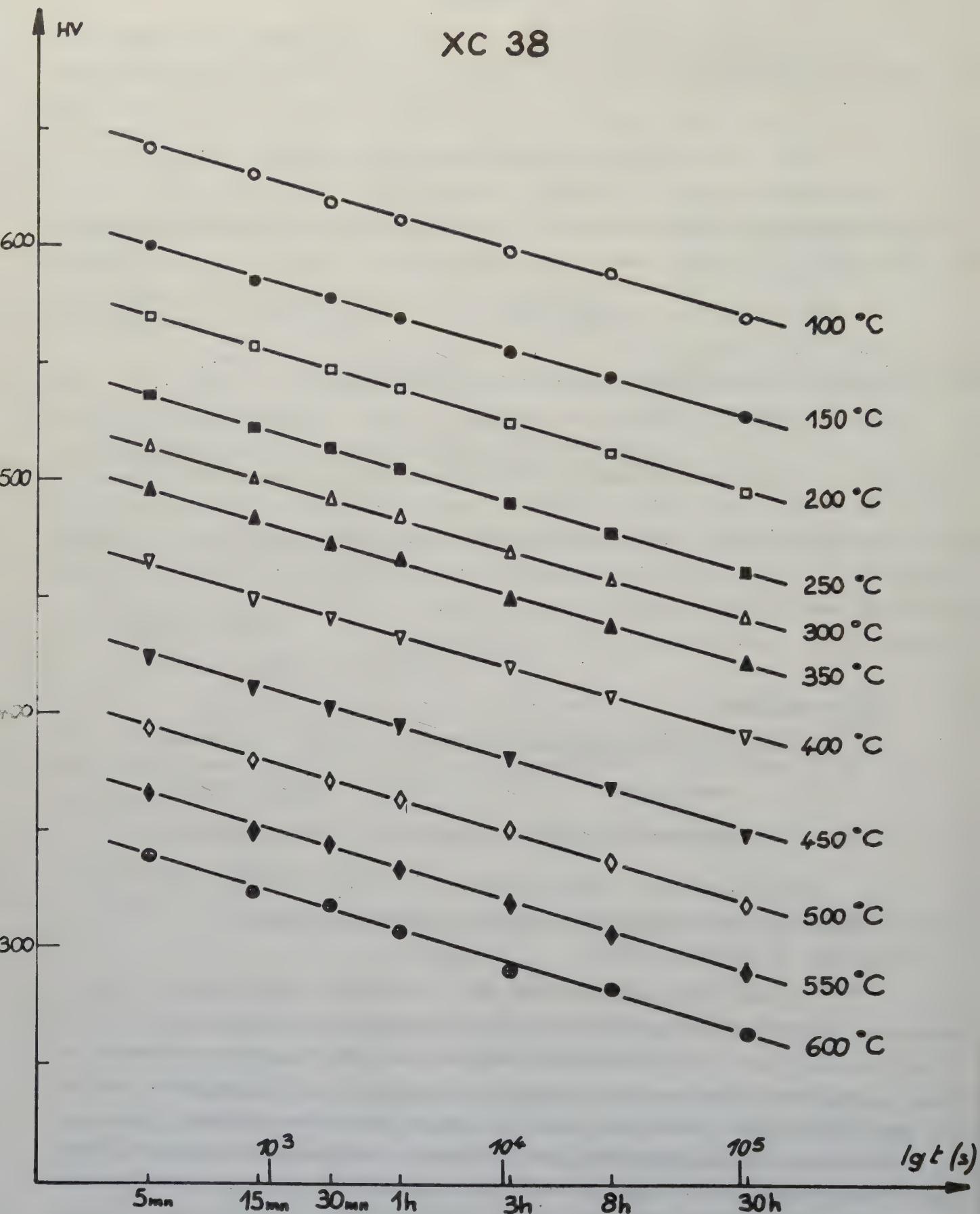


Figure 14

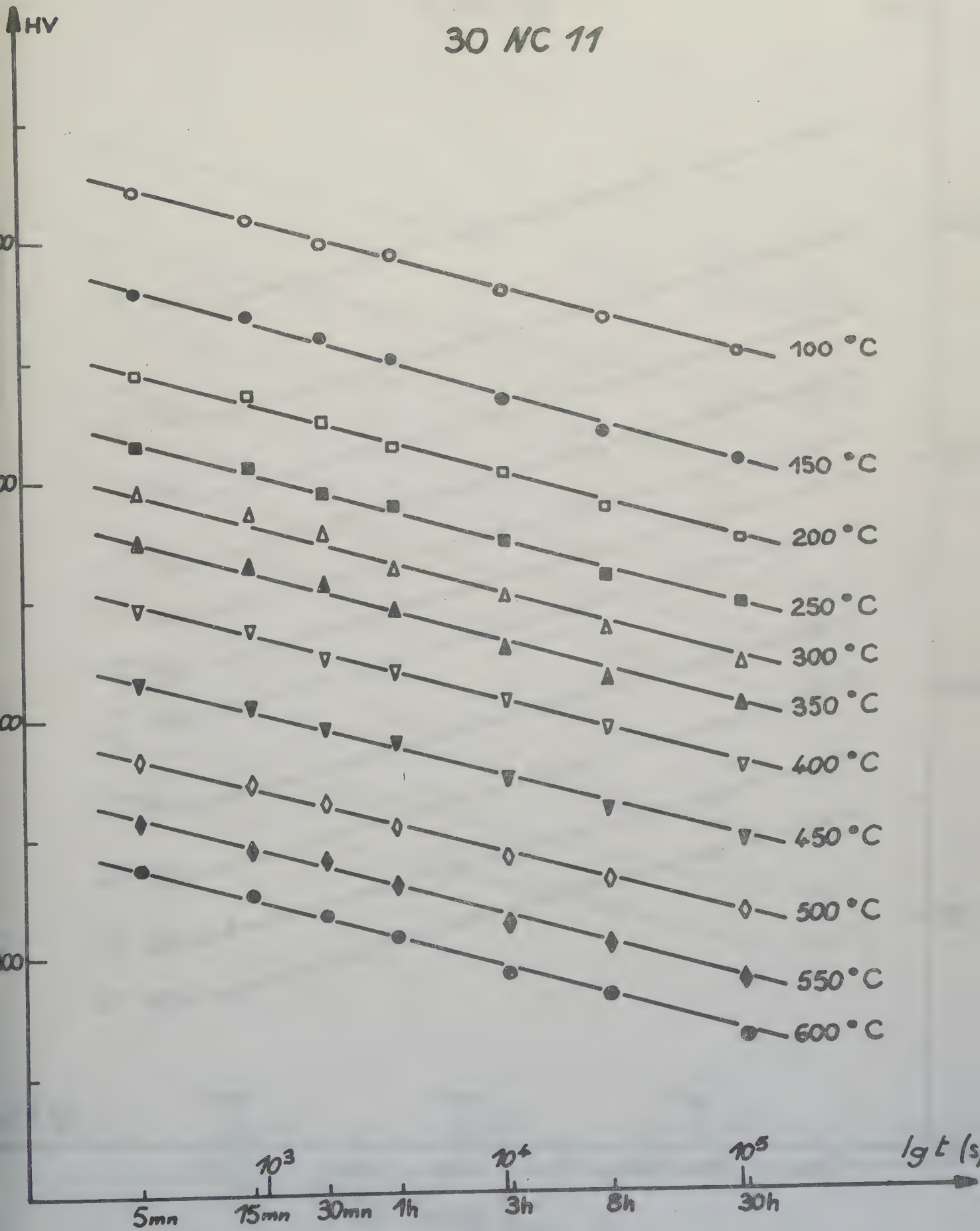


Figure 15

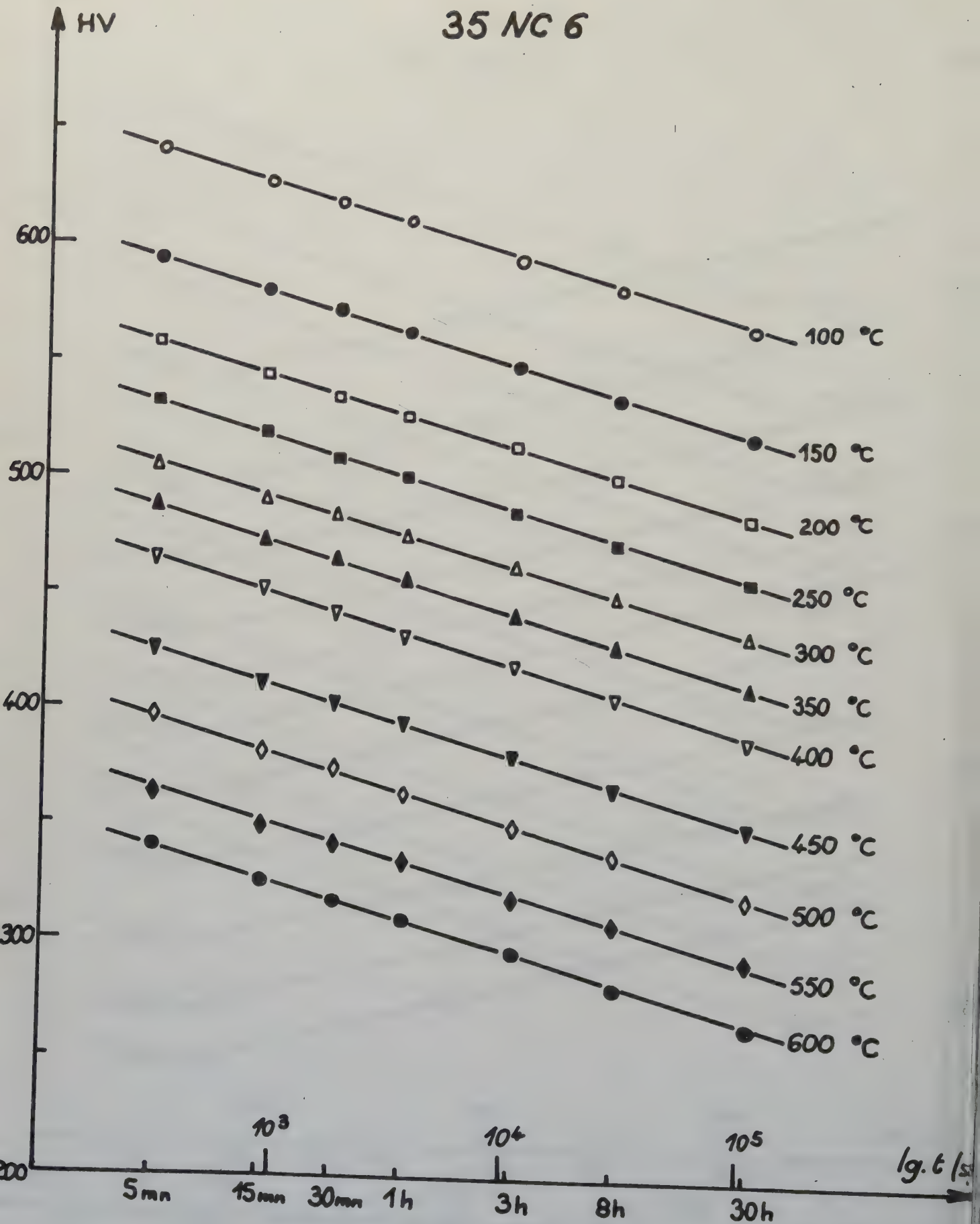


Figure 16

HV

35 C 8

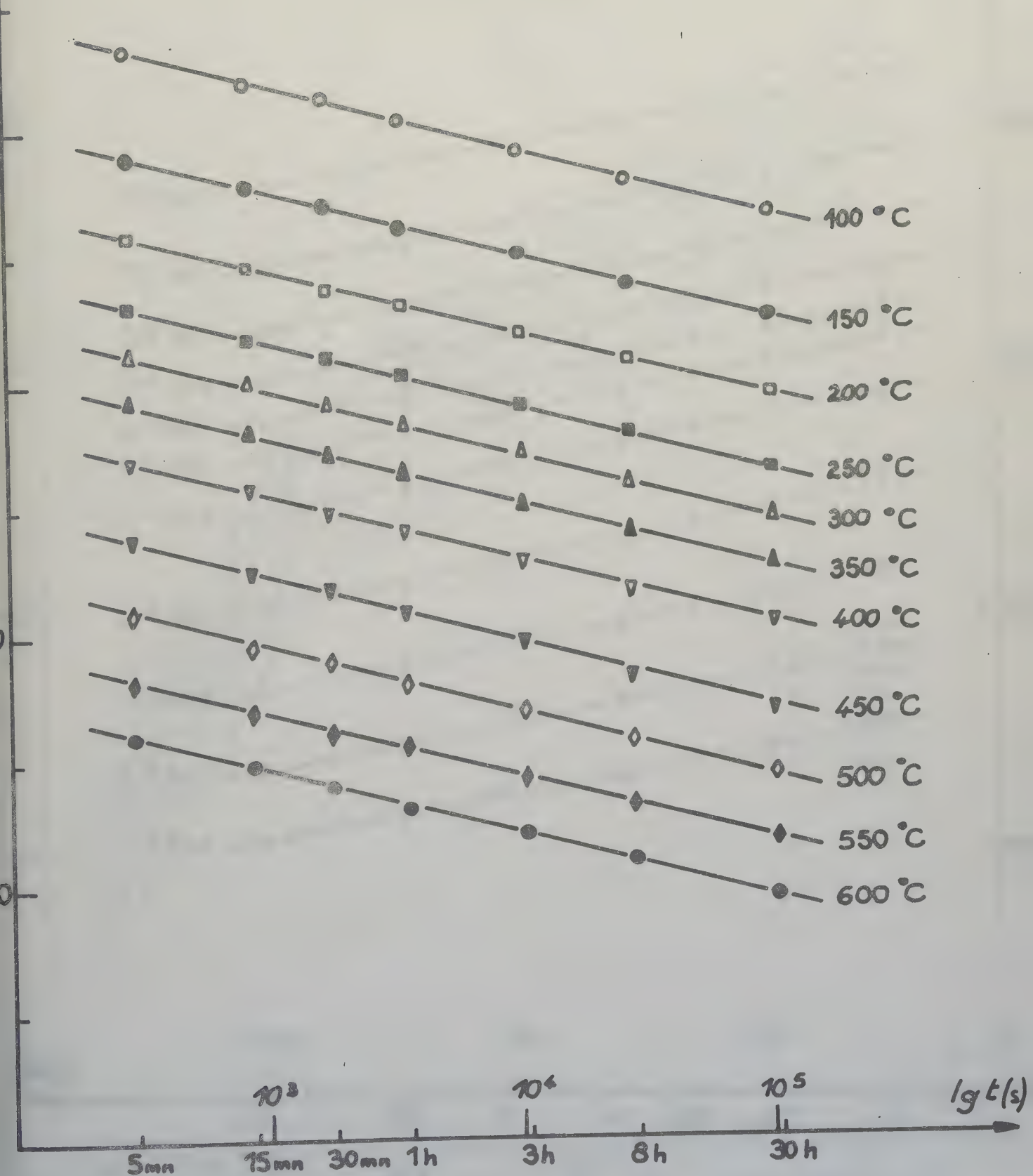


Figure 17

35 CD 4

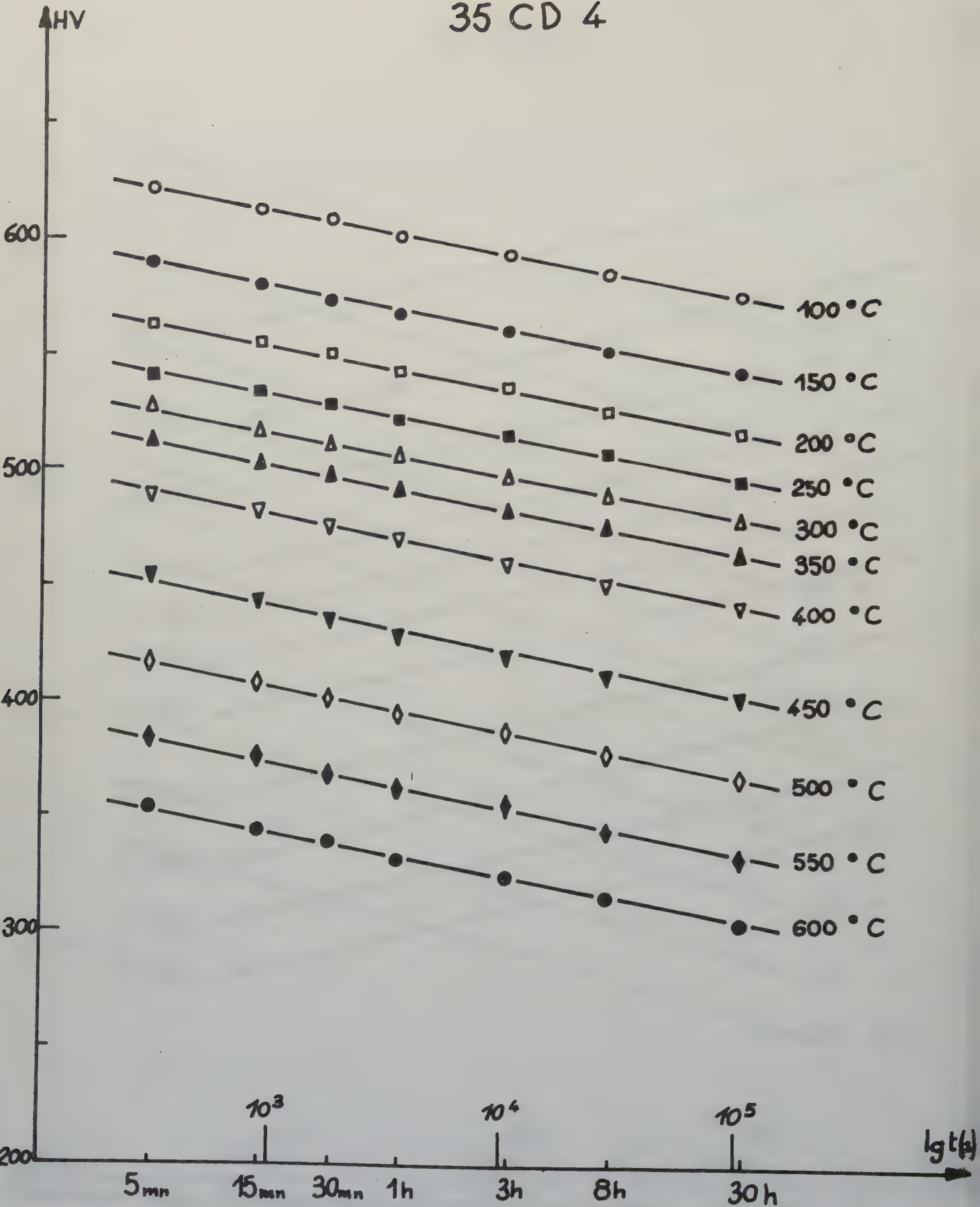


Figure 18

X C 38

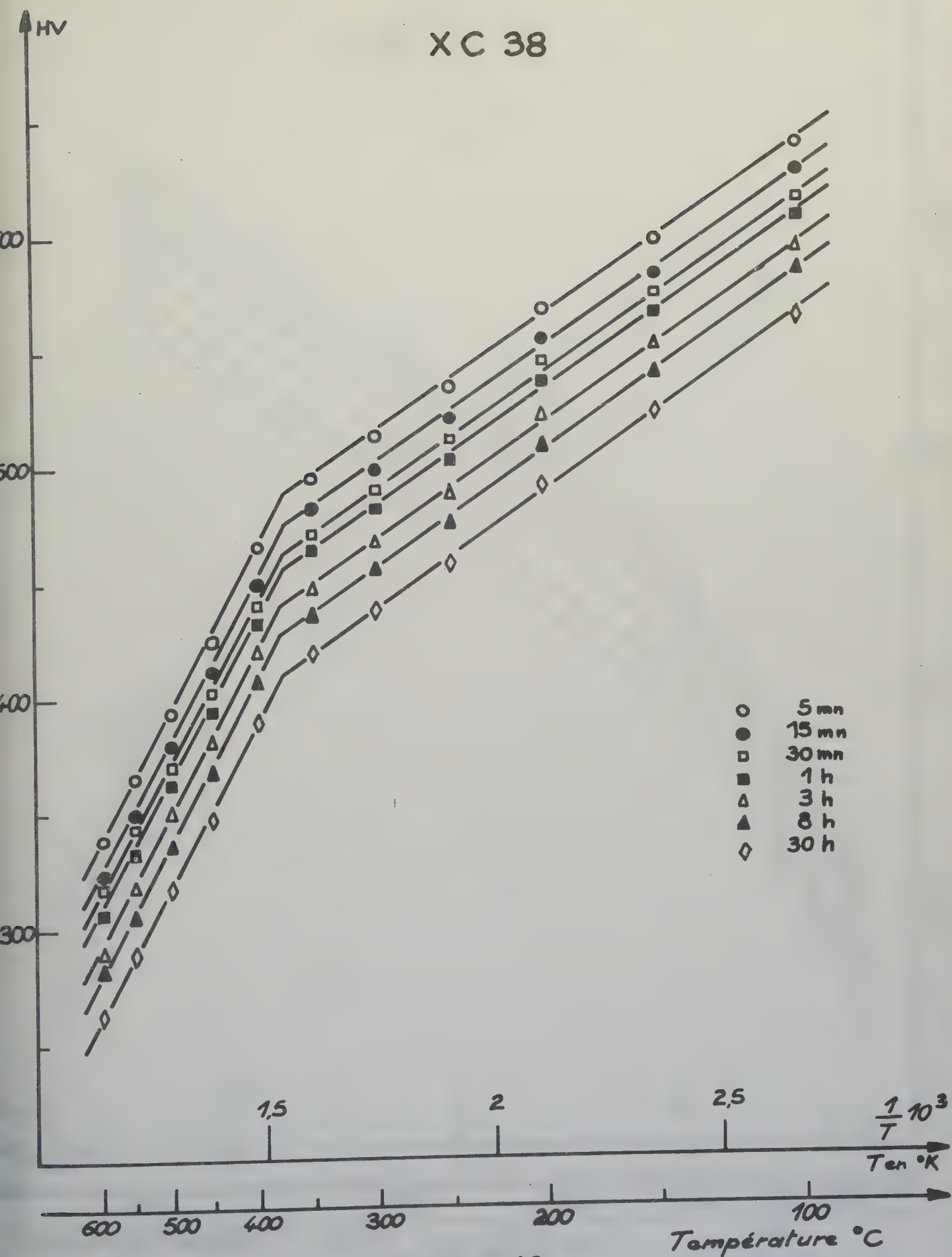


Figure 19

30 NC 11

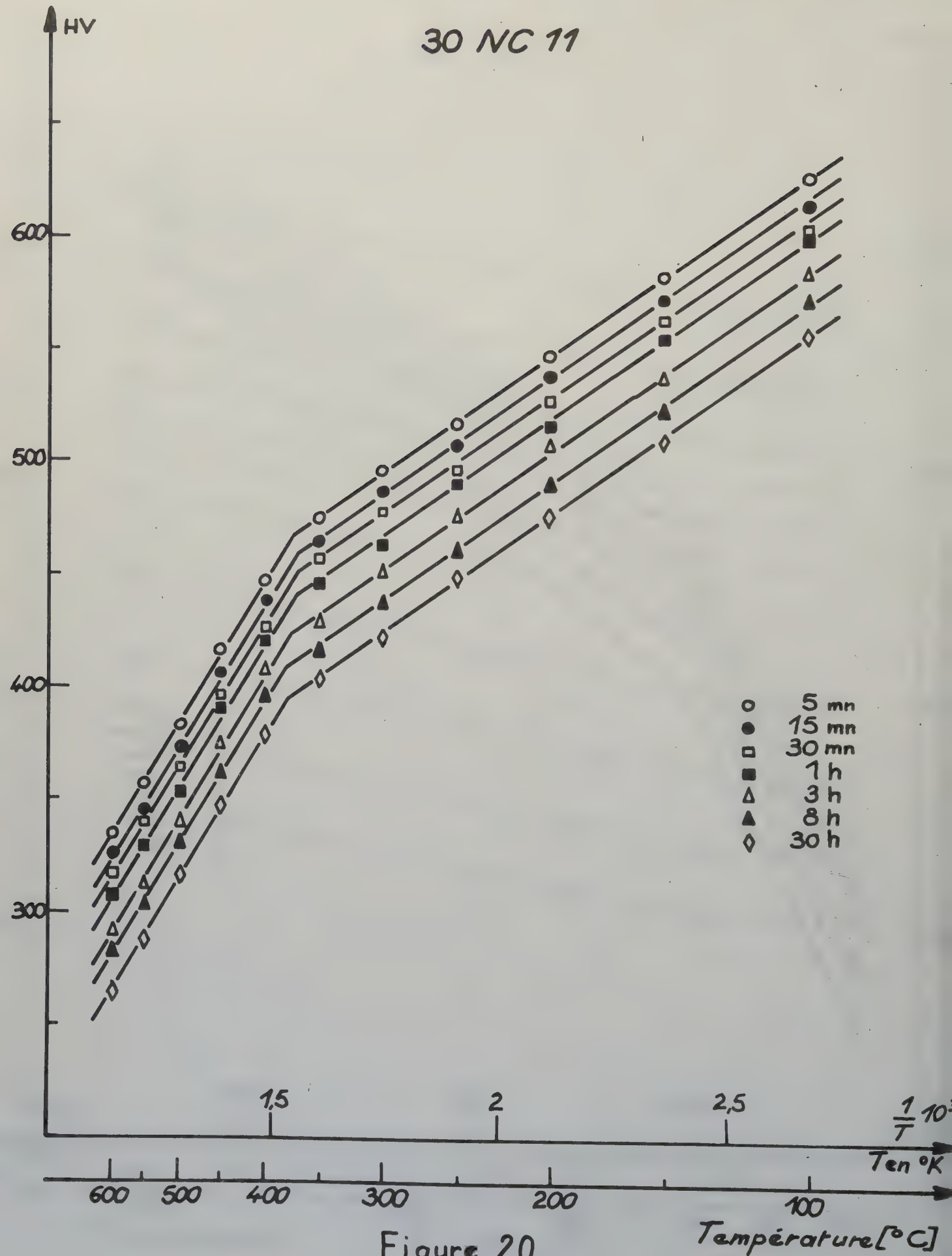
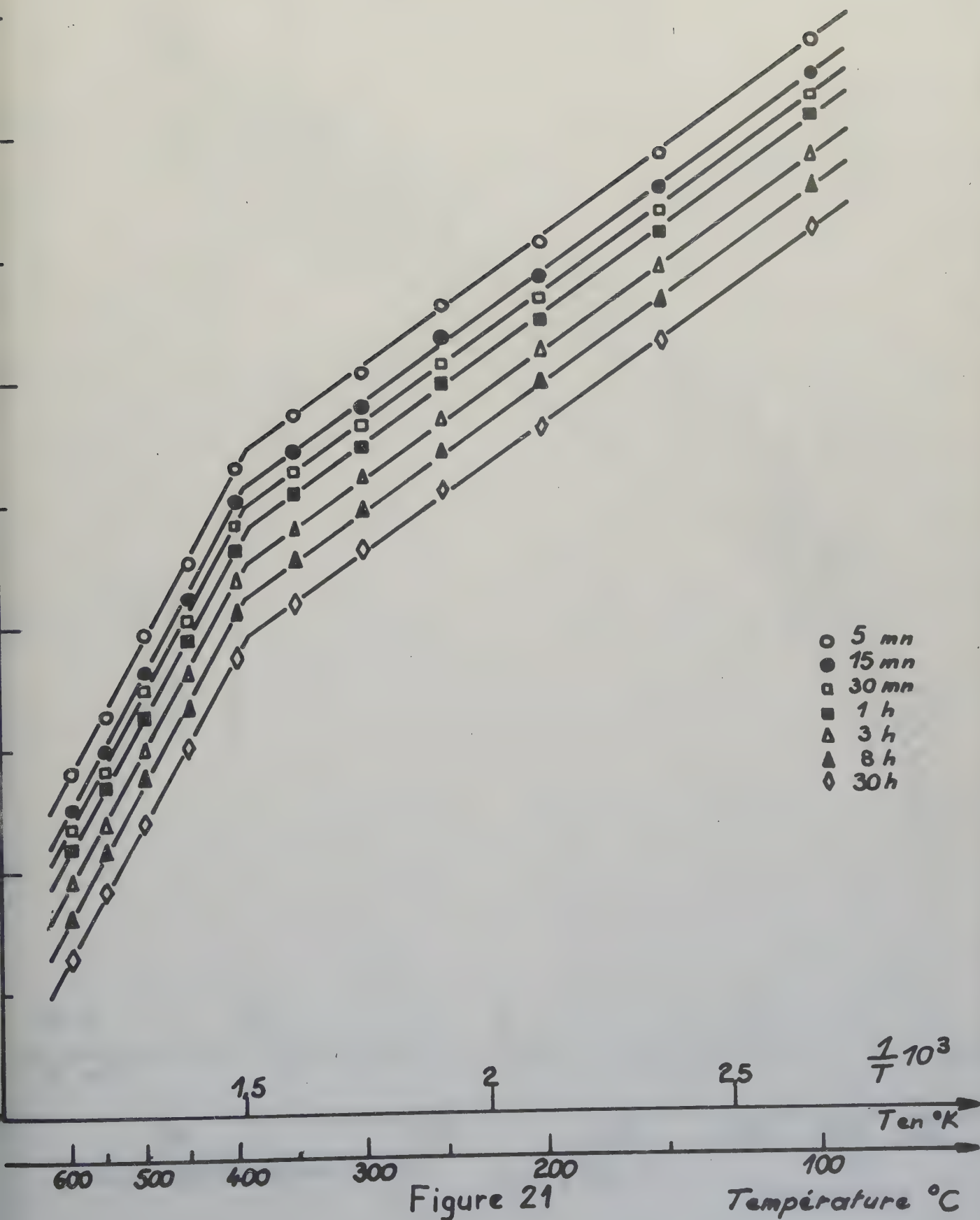


Figure 20

Température [°C]

HV 35NC6



35 C 8

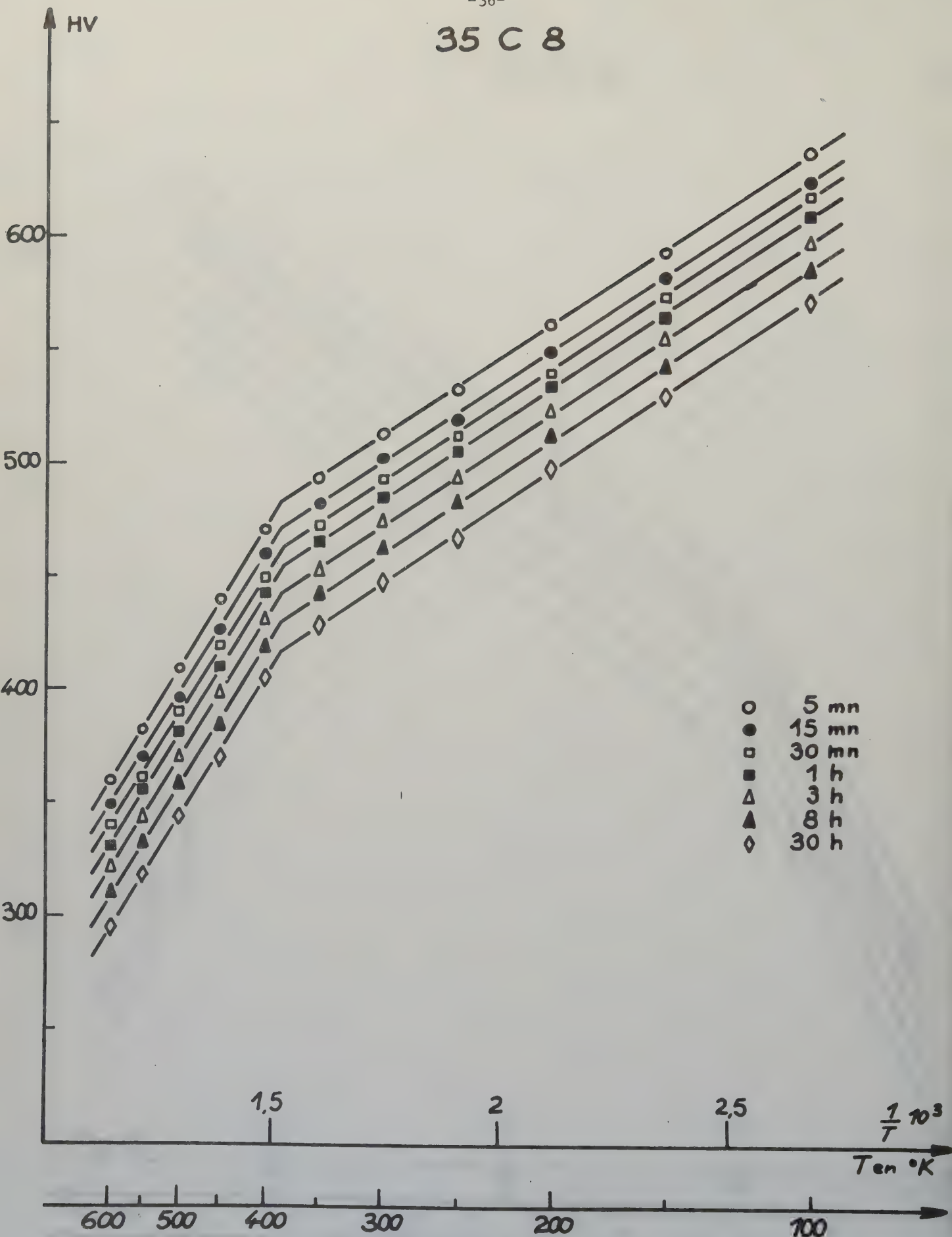
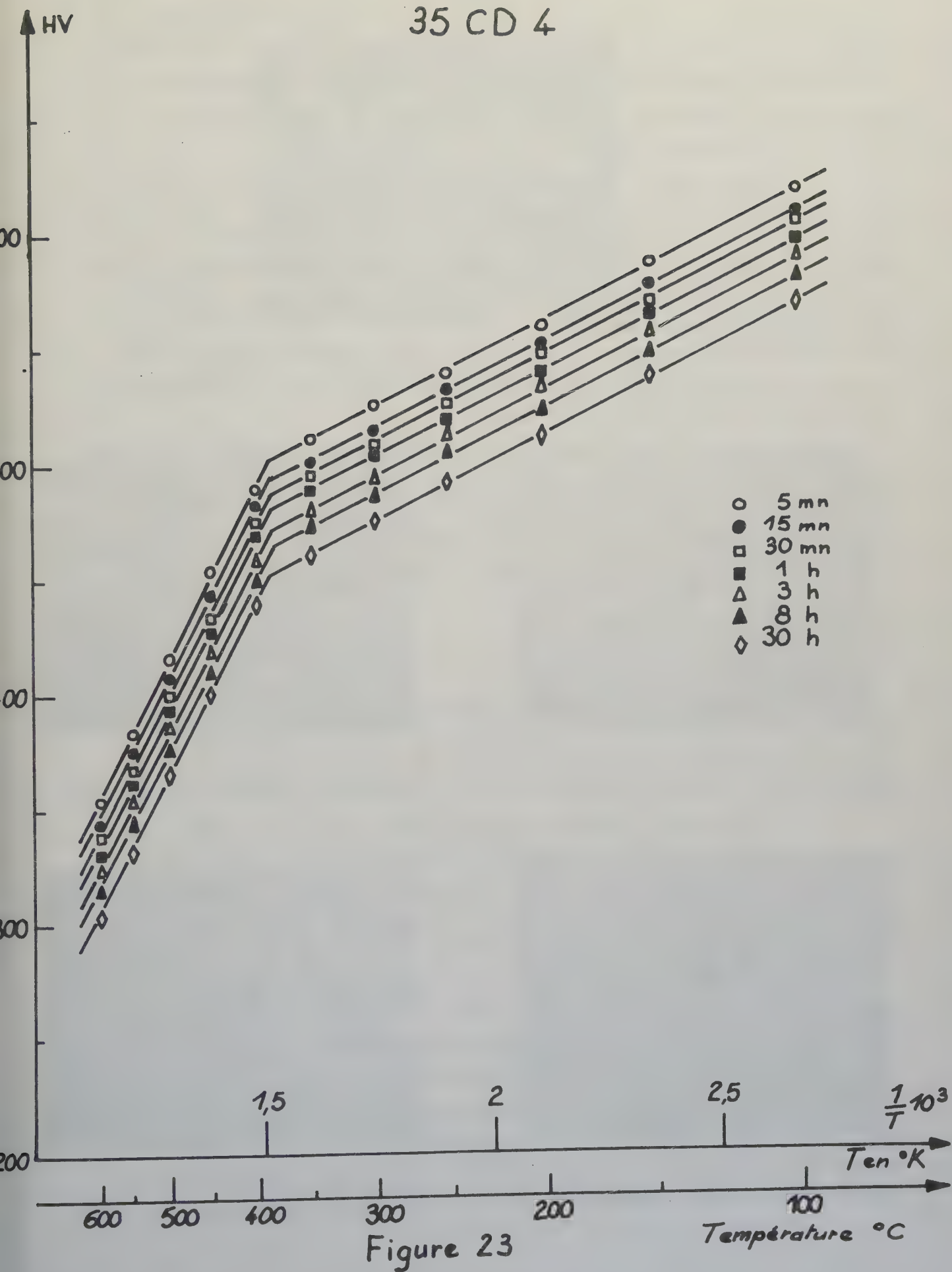


Figure 22

Température °C

35 CD 4



tions de ces droites nous ont permis de déterminer la température correspondant au point d'intersection. Cette température est comprise entre 375°C et 390°C. Compte tenu des erreurs commises tant sur l'appréciation des points de transformation par les méthodes instrumentales que sur la détermination des températures par les essais de dureté ; nous pouvons conclure à l'excellent accord des résultats.

Nous remarquons que les duretés ne varient que très peu d'un acier à un autre. Cela est dû à la fois à une teneur en carbone sensiblement constante et aux faibles teneurs en éléments d'addition. On sait en effet que le chrome et le molybdène sont susceptibles de provoquer le phénomène de durcissement secondaire lors du revenu des aciers. Mais dans le cas d'un acier à 0,35 % de carbone, ce phénomène n'est appréciable que pour une teneur en chrome de l'ordre de 4 % et une teneur en molybdène de l'ordre de 0,5 %. Les teneurs des aciers étudiés sont nettement plus faibles et en conséquence, nous ne constatons qu'un léger retard à l'adoucissement dans le cas des nuances 35 C 8 et 35 CD 4.

Il est à noter enfin que ces essais de dureté ne permettent pas de mettre en évidence l'influence du nickel décelée par dilatométrie. De plus, nous avons constaté que l'action du chrome et du molybdène n'était appréciable qu'à la fin de la deuxième transformation, soit entre 360 et 390°C, alors que le retard à l'adoucissement se fait sentir dans un intervalle de températures beaucoup plus étendu.

2,5 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

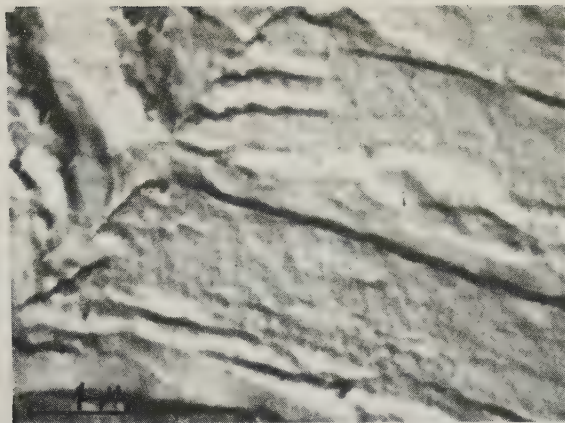
2,51 - Obtention des répliques

Après polissage mécanique au diamant, l'échantillon subit une attaque avec un réactif composé de nital et de picral en proportions égales. En général, l'attaque est un peu plus poussée que dans le cas d'une observation au microscope optique, ceci dans le but d'obtenir un gravage de la surface légèrement plus marqué.

Sur la surface préparée on applique alors un vernis. Ce dépôt se fait en trois couches successives, en attendant une demi-heure environ entre chaque couche. Le temps de séchage définitif est de 2 heures. Ce vernis est détaché de la surface de l'échantillon soit par décollement à sec, soit par décollement dans de l'eau distillée additionnée d'un agent mouillant.

On dispose cette première réplique sur une plaquette en verre et l'ensemble est placé dans un évaporateur de carbone. Le dépôt de carbone, pratiqué sous vide poussé, s'obtient en faisant deux évaporations sous une incidence de 45°, la seconde après une rotation de 90° de la plaque support.

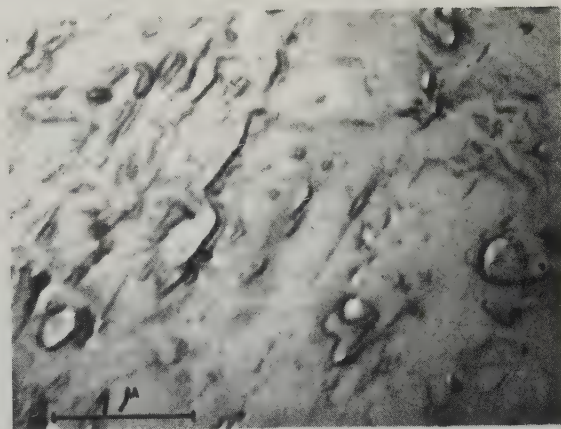
Cette double réplique est alors plongée dans un bain d'acétate d'isopropyle. Après 1 heure d'immersion environ, la dissolution du vernis est terminée et il ne nous reste plus que le carbone. On recueille cette réplique sur une grille support et, après séchage, la préparation peut être observée au microscope.



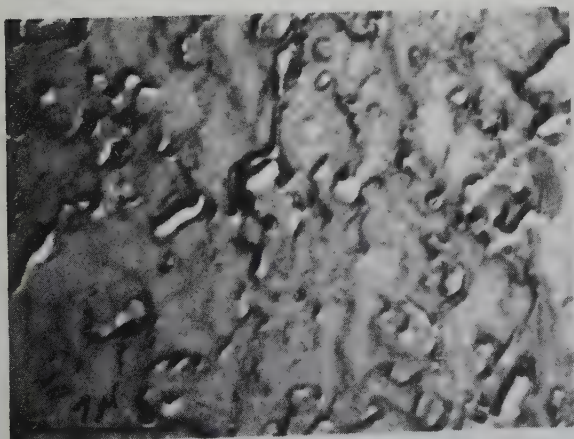
Mi.1 - Trempe (35 NC 6)



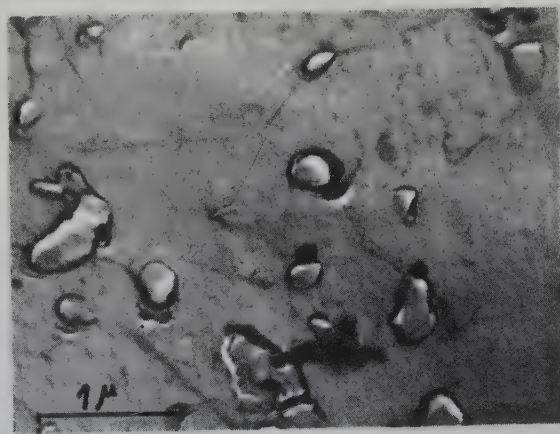
Mi.2 - Revenu : 200°C - 5 mn (35 C 8)



Mi.3 - Revenu : 400°C - 5 mn (35 C 8)



Mi.4 - Revenu : 600°C - 5 mn (XC 38)



Mi.5 - Revenu : 600°C - 3 h (XC 38)

2,52 - Résultats

Il faut préciser tout d'abord que les structures obtenues sont identiques, quelle que soit la nuance d'acier observé.

Les échantillons trempés présentent le faciès aiguillé caractéristique de la martensite (Mi-1).

Au cours du chauffage de revenu, la première réaction consiste en une précipitation et un appauvrissement en carbone de la matrice. Après un revenu à 200°C, c'est-à-dire après cette réaction, nous constatons que la structure révèle encore un alignement prononcé (Mi-2). C'est le long de ces alignements que précipite le carbure ϵ .

Après un revenu à 400°C, les réactions de précipitation sont terminées et nous sommes en présence de ferrite et de cémentite. C'est le début de la recristallisation et, par suite, de la coalescence. Nous observons, à ce stade du revenu, une fine précipitation de particules de cémentite dans une matrice ferritique (Mi-3). On discerne encore une certaine orientation dans la matrice au sein de laquelle commence à apparaître un réseau très fin.

Le double processus de recristallisation et de coalescence se poursuit. Après un revenu de 5 minutes à 600°C, il apparaît des carbures, légèrement plus gros que précédemment, dans une matrice homogène, c'est-à-dire sans orientations préférentielles (Mi-4). Remarquons que la matrice présente un réseau très fin, continu, formant une véritable sous-structure.

Après trente heures de maintien à cette même température 600°C, la coalescence est encore plus marquée, ce qui signifie que la recristallisation est pratiquement terminée (Mi-5). La sous-structure en réseau a complètement disparu et les carbures se trouvent maintenant presque tous rassemblés dans les joints de grains.

Malgré la très grande complexité des structures de revenu, la microscopie électronique par répliques permet toutefois de discerner l'évolution des structures. Ainsi, avons nous pu voir la coalescence des précipités et la recristallisation par transformation de la matrice.

Chapitre 3

INTERPRETATIONS ET APPLICATIONS

Les méthodes instrumentales utilisées nous ont permis de mettre en évidence plusieurs réactions qui caractérisent le revenu. Il est nécessaire maintenant d'essayer de déduire de ces résultats les cinétiques qui régissent les transformations au cours du revenu.

3,1 - CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION

A partir des deux catégories de courbes : $HV = f(\lg t)$ et $HV = f(\frac{1}{T})$, on peut calculer les pentes moyennes des droites obtenues. Le rapport de ces pentes permet alors de déterminer l'énergie d'activation (Fig. 24) :

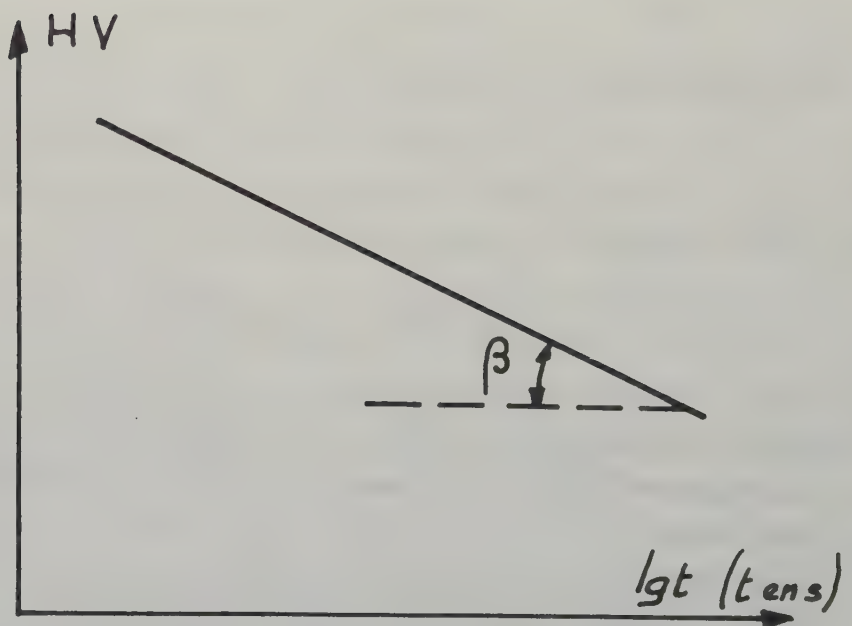
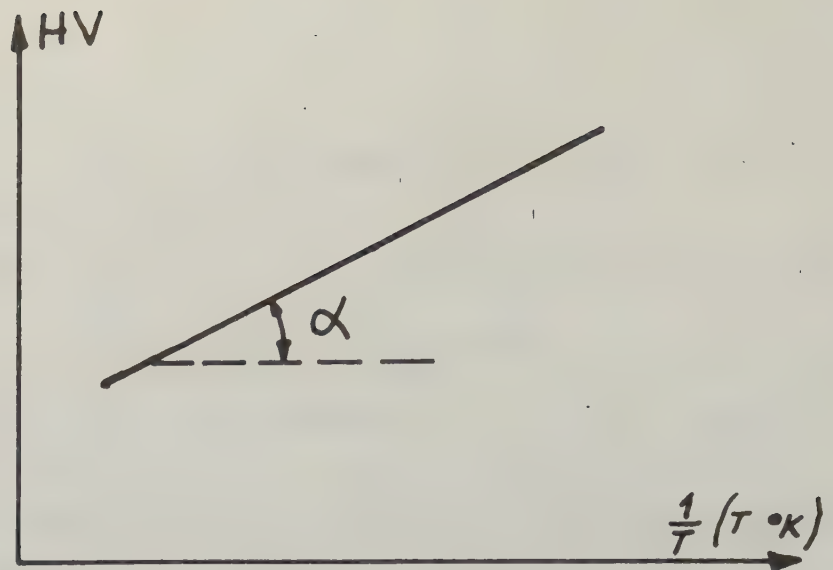
$$\Delta H = n R \frac{\text{tg } \alpha}{\text{tg } \beta}$$

En utilisant les équations établies par la méthode des moindres carrés et sachant de plus que la représentation $HV = f(\frac{1}{T})$ conduit à l'obtention de deux droites concourantes, nous avons pu calculer les énergies d'activation relatives à ces deux domaines, soit ΔH_1 et ΔH_2 :

:	:	:	:
:	:	ΔH_1 (kJ/mole)	ΔH_2 (kJ/mole)
:	:	:	:
:	XC 38 :	89	242
:	:	:	:
:	30 NC 11 :	98	232
:	:	:	:
:	35 NC 6 :	93	237
:	:	:	:
:	35 C 8 :	99	247
:	:	:	:
:	35 CD 4 :	101	397
:	:	:	:

La précision de ces résultats est de plus ou moins 5 kJ/mole.

Ces valeurs montrent que les réactions qui se produisent au cours du revenu se réduisent finalement à deux domaines bien distincts régis chacun par une énergie d'activation parfaitement définie.



$$\Delta H = nR \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}$$

Figure 24

3,2 - RAPPELS SUR LA DIFFUSION DANS LES METAUX

La diffusion est le mécanisme qui dirige la majorité des transformations à l'état solide. On appelle diffusion le transport thermiquement activé des atomes à travers la matière. Le flux d'atomes dans un volume granulaire de métal ou d'alliage peut faire intervenir plusieurs modes de diffusion :

- les atomes peuvent se déplacer à travers le réseau : c'est la diffusion en volume.
- les atomes peuvent diffuser le long des joints de grains, c'est la diffusion intergranulaire.
- les atomes peuvent se propager à la surface de l'échantillon : c'est la diffusion superficielle.

Chaque processus a son énergie d'activation caractéristique. Si ΔH , $\Delta H'$ et ΔH_s représentent ces énergies dans l'ordre ci-dessus, on a le classement :

$$\Delta H_s < \Delta H' < \Delta H$$

Si l'étude de la diffusion d'un élément dans un métal est relativement aisée, le problème se complique sérieusement lorsqu'il s'agit d'alliages. Ainsi dans le cas des aciers, il y aura la diffusion du carbone, du fer et des éléments d'addition.

3,21 - La diffusion du carbone

Les deux méthodes les plus utilisées pour déterminer cette énergie de diffusion sont l'emploi des traceurs radioactifs et les mesures de frottement interne (29, 30, 31, 32). Les résultats émis par les différents auteurs varient très peu et l'on peut estimer que l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le fer α est de 84 kJ/mole environ.

3,22 - L'autodiffusion du fer

Ce problème a été étudié par de nombreux chercheurs, tout au moins en ce qui concerne la diffusion en volume. La technique utilisée généralement est celle des traceurs radioactifs. Les résultats sont assez dispersés, ce qui est sans doute dû au fait que les chercheurs n'ont pas toujours réussi à différencier la diffusion en volume de la diffusion intergranulaire et de la diffusion superficielle. La valeur admise actuellement est celle établie récemment par LEYMONIE (33, 34), valeur qui a été confirmée depuis par d'autres chercheurs (35, 36, 37), à savoir 270 kJ/mole.

La diffusion intergranulaire du fer α a été beaucoup moins étudiée. Le calcul de cette énergie d'activation est dû à LEYMONIE (38, 39) qui a trouvé 165 kJ/mole, valeur retrouvée plus tard par JAMES et LEAK (37).

Pour la diffusion superficielle, les résultats sont très peu nombreux et fort dispersés. Là encore, il est vraisemblable que la différenciation entre les trois processus de diffusion n'a pas toujours été réalisée, ce qui peut expliquer la dispersion des résultats. Les principaux travaux sont ceux de BLAKELY (40) qui trouve une énergie de 240 kJ/mole environ et ceux de GEGUZIN (41) qui donne une valeur de l'ordre de 130 kJ/mole.

3,23 - La diffusion des éléments d'addition

De nombreux éléments ont fait l'objet d'études approfondies. Il ressort des résultats obtenus que les énergies d'activation varient énormément avec la teneur en élément. Cette conclusion a été confirmée récemment dans une étude sur des alliages fer-chrome (42). Cette étude montre précisément que la structure de l'alliage a une influence très nette sur l'énergie de diffusion. Une autre conclusion importante de cette étude est que le carbone a un effet très important sur la diffusion intergranulaire. Une très faible teneur en carbone suffit pour ralentir ce processus de diffusion. Ce phénomène peut être dû, soit à une précipitation de carbures, soit à une adsorption de carbone dans les joints.

3,3 - CONCLUSIONS

Connaissant les résultats que nous avons obtenus et les résultats déjà connus sur la diffusion, il nous est possible maintenant de voir quels sont les phénomènes qui régissent les réactions au revenu.

3,31 - Le rôle du carbone

Il apparaît clairement que le premier domaine de transformations, soit entre la température ambiante et 390°C environ (valeur qui varie quelque peu avec les aciers étudiés) est contrôlé par la diffusion du carbone.

Nous avons vu que ces transformations étaient à la fois des précipitations (formation du carbure ϵ , du carbure de Hägg, de la cémentite) et une évolution de la matrice (passage de la martensite de trempe α' à la martensite à bas carbone α'' , puis évolution de cette martensite α'' vers la ferrite). Il est donc certain que dans ce cas, les phénomènes de précipitation ont un rôle plus important que le phénomène d'évolution de la matrice.

Cela s'explique par le fait que dans tout ce domaine, nous avons une ferrite sursaturée en carbone, cette sursaturation diminuant au fur et à mesure que la température de revenu augmente. Dans ces conditions, pour que la matrice puisse

se transformer, il est avant tout nécessaire qu'elle élimine les atomes de carbone placés en insertion dans le réseau cristallin. Le processus de ce rejet de carbone se traduira par la formation de précipités. C'est donc bien la diffusion du carbone essentiellement qui contrôlera ce domaine de transformations.

Nous pouvons remarquer que pour toutes les nuances, sauf pour la nuance XC 38, les valeurs de l'énergie de diffusion du carbone que nous avons déterminées sont légèrement supérieures à celles données dans la littérature. La diffusion des éléments d'addition ne peut expliquer cette constatation, puisque l'énergie que nous avons est constante, donc indépendante de la nuance, alors que les énergies de diffusion de ces éléments d'additions varient énormément avec la teneur. Nous savons également que les valeurs données dans la littérature concernant la diffusion du carbone, résultent d'expériences faites sur des alliages fer α - carbone pratiquement purs. Nous pouvons donc penser finalement que le fait d'utiliser des aciers possédant une matrice alliée entraîne une légère augmentation de l'énergie de diffusion de carbone.

3,32 - Le rôle du fer

Le second domaine de transformations, correspondant à des températures supérieures à 390°C, est régi par l'autodiffusion du fer α .

Après le stade des précipitations, nous aboutissons à une structure formée de ferrite et de cémentite sous forme de fins précipités. Ce dernier constituant étant stable, la seule évolution possible sera la coalescence des précipités, c'est-à-dire que les fines particules dispersées dans la matrice vont se rassembler pour former des particules plus grosses. Cette réaction ne peut se produire que dans la mesure où la matrice elle-même se transforme, le réarrangement matriciel autorisant la coalescence. Cela justifie bien le rôle prépondérant du fer, mis en évidence pour la valeur de l'énergie d'activation.

Il est à noter que seule la diffusion en volume intervient, à l'exclusion des deux autres processus. Il paraît donc étonnant que dans ces polycristaux, la diffusion intergranulaire soit quasi inexistante. Cette constatation est sans aucun doute à rattacher à la conclusion de Madame HUNTZ (42). Rappelons que cette étude montrait qu'une très faible teneur en carbone pouvait ralentir le processus de diffusion intergranulaire. Compte tenu des aciers que nous avons utilisés, il n'est donc pas impossible que la teneur en carbone soit suffisante pour bloquer la diffusion intergranulaire.

3,33 - Le rôle des éléments d'addition

La dilatométrie et l'analyse thermique différentielle ont permis de montrer que l'influence des éléments d'addition, nickel, chrome et molybdène, se faisait sentir en des points bien précis des diverses réactions. Le nickel, par exemple,

semble gêner la précipitation du carbure ϵ , phénomène appréciable entre 100 et 150°C environ. Le chrome et le molybdène freinent le passage de la structure quadratique à la structure cubique, bien repérée entre 360 et 390°C.

L'analyse sclérométrique est une méthode d'étude beaucoup moins précise que les précédentes, aussi la détermination du rôle des éléments d'addition est elle beaucoup moins nuancée. D'une part, on ne retrouve plus l'action retardatrice du nickel, d'autre part, le chrome et le molybdène sont influents dans un domaine de températures beaucoup plus étendu.

Ces deux résultats, non pas différents, mais plutôt complémentaires, peuvent conduire à une conclusion encore plus élargie. Il est possible, en effet, que l'influence d'un élément d'addition qui apparaît en un point précis d'une réaction, puisse modifier ou ne pas modifier le processus général de cette réaction.

Le cas de non modification est vérifié par l'action du nickel et du chrome. Nous constatons en effet que, pour les teneurs des aciers étudiés, les réactions qui se produisent au cours du revenu sont contrôlées, soit par la diffusion du carbone pour des températures inférieures à 400°C, soit par l'autodiffusion du fer pour des températures supérieures à 400°C.

Le molybdène au contraire montre le cas d'une modification de réaction. Il se trouve en effet que l'énergie d'activation du second domaine est notablement modifiée par la présence de cet élément, à condition qu'il soit en teneur suffisante. Nous avons vu effectivement que, pour la nuance 35 C 8 qui contient 0,03 % de molybdène, l'énergie d'activation reste inchangée alors que, pour la nuance 35 CD 4 qui contient 0,28 % de molybdène, l'énergie d'activation est nettement plus forte. Ces résultats recourent ceux de MAYNIER (43) qui a établi une courbe donnant l'énergie d'activation en fonction de la teneur en molybdène (Fig. 25).

Nous savons que le molybdène est un élément assez fortement carburigène, mais nous savons également qu'une partie de ce constituant reste en solution dans la matrice. Dans ces conditions, les réactions de précipitations du premier domaine seront plutôt favorisées par le pouvoir carburigène, ce qui explique que l'énergie d'activation ne change pas. Mais ensuite, le pourcentage de molybdène retenu dans la matrice est suffisant pour bloquer le réseau et rend le processus de recristallisation beaucoup plus difficile.

3,34 - Proposition d'un modèle de transformation

Tous ces résultats nous amènent à proposer un modèle de transformation qui rend compte des réactions se produisant au cours du revenu.

Nous partons d'une structure martensitique, c'est-à-dire d'une solution sursaturée de carbone dans la ferrite. C'est une phase hors d'équilibre qui pourra se transformer en une autre phase plus stable.

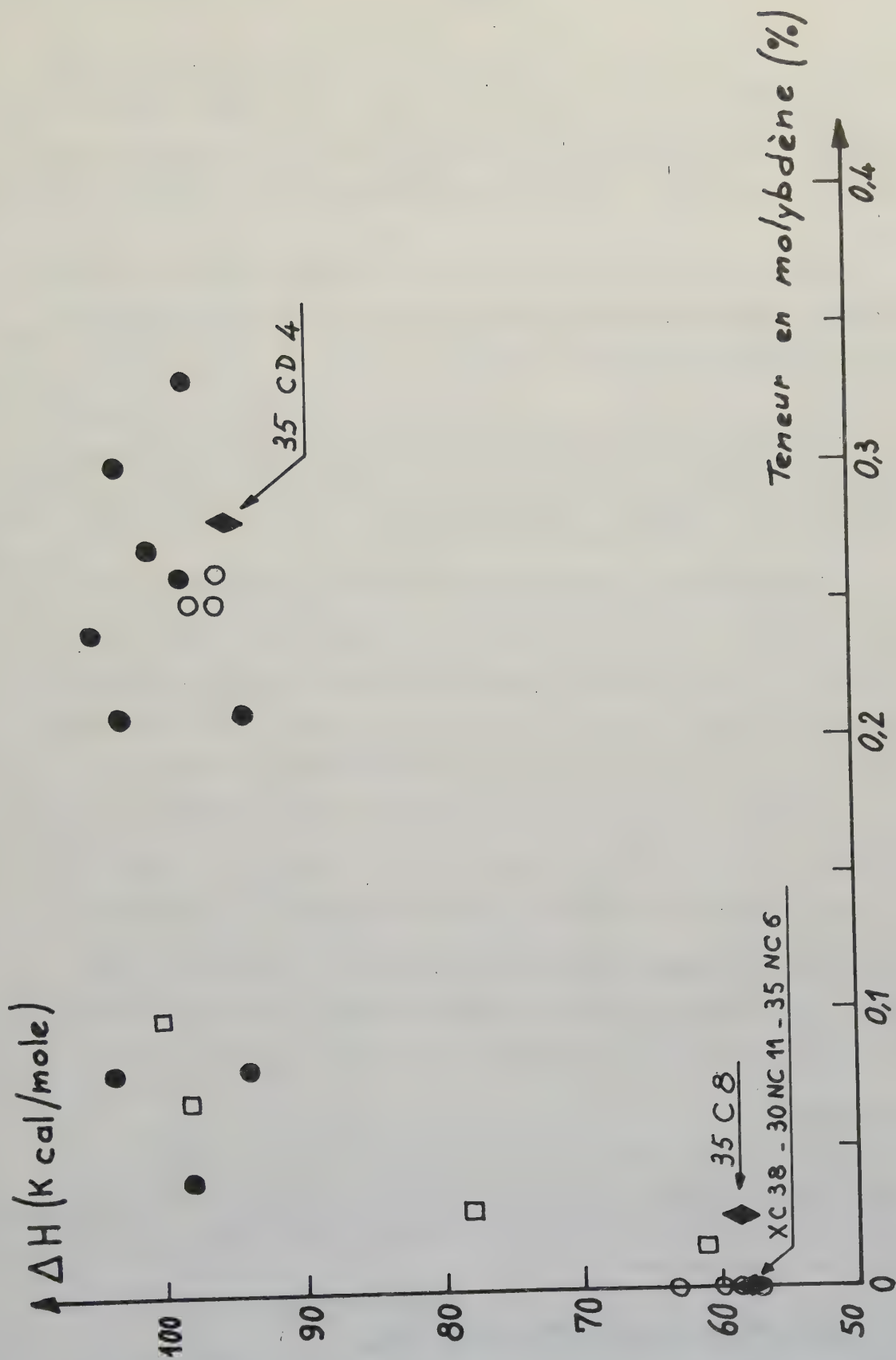


Figure 25 - D'après MAYNIER

Le chauffage de revenu entraîne une certaine agitation thermique qui, à partir d'une certaine température, devient suffisante pour provoquer la précipitation de carbures. Cette précipitation qui se traduit par un rejet de carbone à partir de la matrice martensitique, entraînera une augmentation de la densité des imperfections.

La température continuant à augmenter, ces imperfections vont acquérir une mobilité plus grande. Les défauts pourront donc se déplacer dans le réseau et il y aura un arrangement conduisant à la formation de parois de polygonisation. C'est le début de la recristallisation.

L'agitation thermique croissant toujours, le déplacement des défauts se poursuit et les parois vont pouvoir donner naissance à une véritable sous-structure. On obtiendra alors une accumulation des imperfections d'une part dans les futurs joints, d'autre part aux interfaces ferrite-cémentite.

La dernière étape correspond au phénomène connu sous le nom de coalescence. C'est un phénomène qui nécessite à la fois une température assez élevée et des temps de maintien longs. Il se produit ce que nous pouvons peut être appeler un "grossissement du sous-grain". Par déplacement des parois, les joints se perfectionnent peu à peu. Nous obtenons finalement des carbures fortement coalescés et situés dans les joints des grains. La sous structure a complètement disparu.

Le fait d'avoir une matrice alliée peut entraîner une augmentation de la compacité du réseau. Cet état est donc plutôt favorable à une réaction de précipitation. Cela explique que l'énergie d'activation de la diffusion du carbone qui contrôle le premier domaine des réactions au cours du revenu soit indépendante de l'élément d'addition, quelle que soit sa teneur. En revanche, cette augmentation de compacité entraînera nécessairement une mobilité des imperfections beaucoup moins grandes et le phénomène de recristallisation ne sera possible que s'il y a une augmentation de l'énergie d'activation.

3,4 - APPLICATIONS

Lorsqu'une énergie d'activation est constante, cela veut dire qu'il y a effectivement équivalence entre le temps et la température. Nous allons donc pouvoir représenter nos résultats en utilisant le paramètre d'équivalence P établi par MAYNIER et ses collaborateurs (5).

3,41 - Etablissement de la formule d'équivalence

La diffusion est, au premier abord, semblable à la conduction de la chaleur. Aussi FICK proposa-t-il l'hypothèse suivante : le flux d'une sorte d'atomes donnés serait proportionnel au gradient de composition, de la même manière que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. L'expression de la loi de FICK est alors :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Le facteur de proportionnalité D s'appelle "coefficient de diffusion". Ce coefficient varie avec la température suivant une loi exponentielle :

$$D = A \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right)$$

où A est une constante, ΔH l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

A partir de cette dernière expression, TOITOT et DOR (44) ont pu établir une relation entre le temps et la température.

En admettant que les grandeurs A_1 et A_2 sont pratiquement identiques et constantes, la comparaison de deux cycles rectangulaires, de temps de maintien t_1 et t_2 à des températures T_1 et T_2 , produisant des effets identiques, correspond à la relation :

$$D_1 t_1 = D_2 t_2$$

soit :

$$t_1 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT_1} \right) = t_2 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT_2} \right)$$

A partir de cette expression, on peut identifier deux cycles rectangulaires (T_1, t_1) et (T_0, t_0) , où t_0 est fixe et choisi égal à l'unité de temps. On écrira alors :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} = \frac{nR}{\Delta H} \lg \frac{t_1}{t_0}$$

Plusieurs traitements thermiques considérés comme équivalents conduisent donc à une même valeur de T_0 . Cette température peut être considérée comme une caractéristique de tout traitement équivalent à (T_0, t_0) , et conduit à la forme paramétrique que nous avons utilisée :

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T} - \frac{nR}{\Delta H} \lg \frac{t}{t_0}$$

P représente donc la température du cycle rectangulaire équivalent dont le temps de maintien est égal à l'unité de temps.

3,42 - Calcul des temps équivalents

Nous avons vu que l'utilisation du paramètre P permet de comparer les effets de cycles rectangulaires. Dans la pratique, un cycle thermique a souvent une allure trapézoïdale et il s'avère alors indispensable de tenir compte du chauffage et du refroidissement. C'est pourquoi TOITOT et DOR (44) ont calculé le temps de maintien du cycle rectangulaire équivalent ayant la même température maximale. Si

nous avons un régime thermique défini par une vitesse de chauffage ou de refroidissement constante V, la température de traitement étant T, le temps équivalent t_e à la température T sera donné par la relation :

$$t_e = \frac{R.T^2}{\Delta H.V}$$

Le refroidissement des échantillons traités s'effectue dans l'eau. En prenant alors les conditions optimales, c'est-à-dire $T = 873^\circ\text{K}$ et $\Delta H = 95 \text{ kJ/mole}$, nous trouvons $t_e = 5 \text{ s}$. Nous pouvons donc négliger le temps équivalent relatif à la vitesse de refroidissement, même pour le temps de maintien le plus court, soit 5 minutes.

Il n'en est pas de même pour la vitesse de chauffage qui est de 150°C/h . Les calculs conduisent à des temps équivalents de plusieurs minutes :

:	:	:	:
:	95 kJ/mole	240 kJ/mole	395 kJ/mole
:	:	:	:
100°C	5 mn	:	:
:	:	:	:
150°C	6 mn	:	:
:	:	:	:
200°C	8 mn	:	:
:	:	:	:
250°C	10 mn	:	:
:	:	:	:
300°C	12 mn	:	:
:	:	:	:
350°C	14 mn	:	:
:	:	:	:
400°C	:	6 mn	4 mn
:	:	:	:
450°C	:	7 mn	4 mn
:	:	:	:
500°C	:	8 mn	5 mn
:	:	:	:
550°C	:	9 mn	5 mn
:	:	:	:
600°C	:	11 mn	6 mn
:	:	:	:

Ces temps ont été calculés en prenant les valeurs moyennes des énergies d'activation établies précédemment.

Nous voyons que ces temps équivalents ne sont pas négligeables et nous en tiendrons compte dans la construction de nos courbes.

3,43 - Représentation paramétrique

Nous possédons maintenant toutes les données pour représenter nos résultats en fonction du paramètre d'équivalence P. Nous avons fait cette représentation en calculant toutes les valeurs de P. L'utilisation pratique d'une telle

représentation est réalisable grâce à des grilles qui permettent d'avoir immédiatement la dureté en fonction de la température et du temps (Fig. 26). Les abaques ainsi tracées montrent la linéarité de la fonction $HV = f\left(\frac{1}{P}\right)$ pour les deux valeurs des énergies d'activation (Fig. 27 à 36).

Cette représentation paramétrique présente des avantages certains pour les ateliers pratiquant de tels traitements.

En effet, moyennant la construction d'un certain nombre de nonogrammes, l'utilisateur pourra bénéficier de deux types de renseignements. D'une part, connaissant la nuance d'acier utilisée et les paramètres de traitement, il pourra prévoir la dureté après revenu. D'autre part, voulant obtenir une dureté donnée pour un acier défini, il lui suffira de se reporter à ces abaques pour déterminer les conditions de traitement.

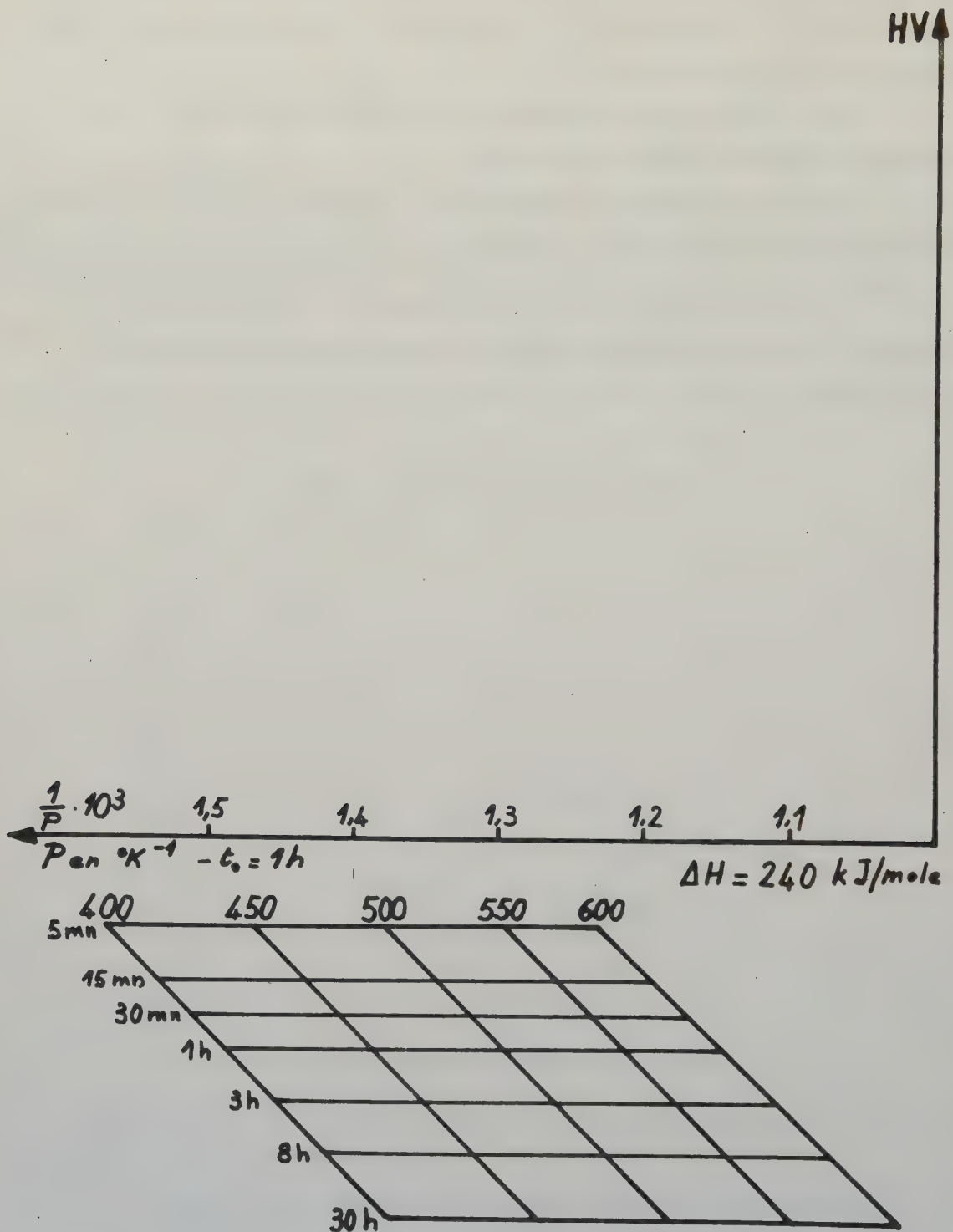


Figure 26

XC 38

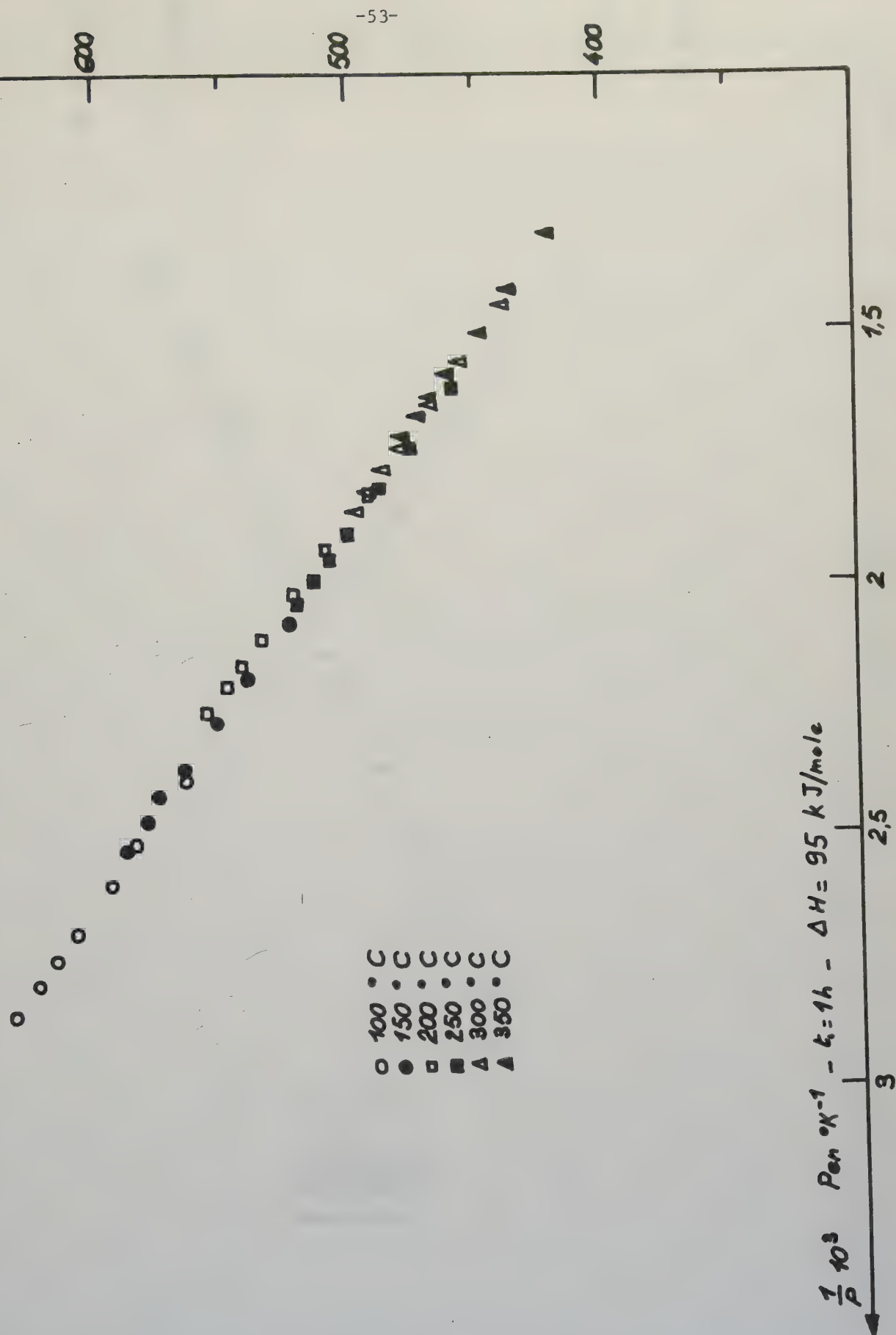


Figure 27

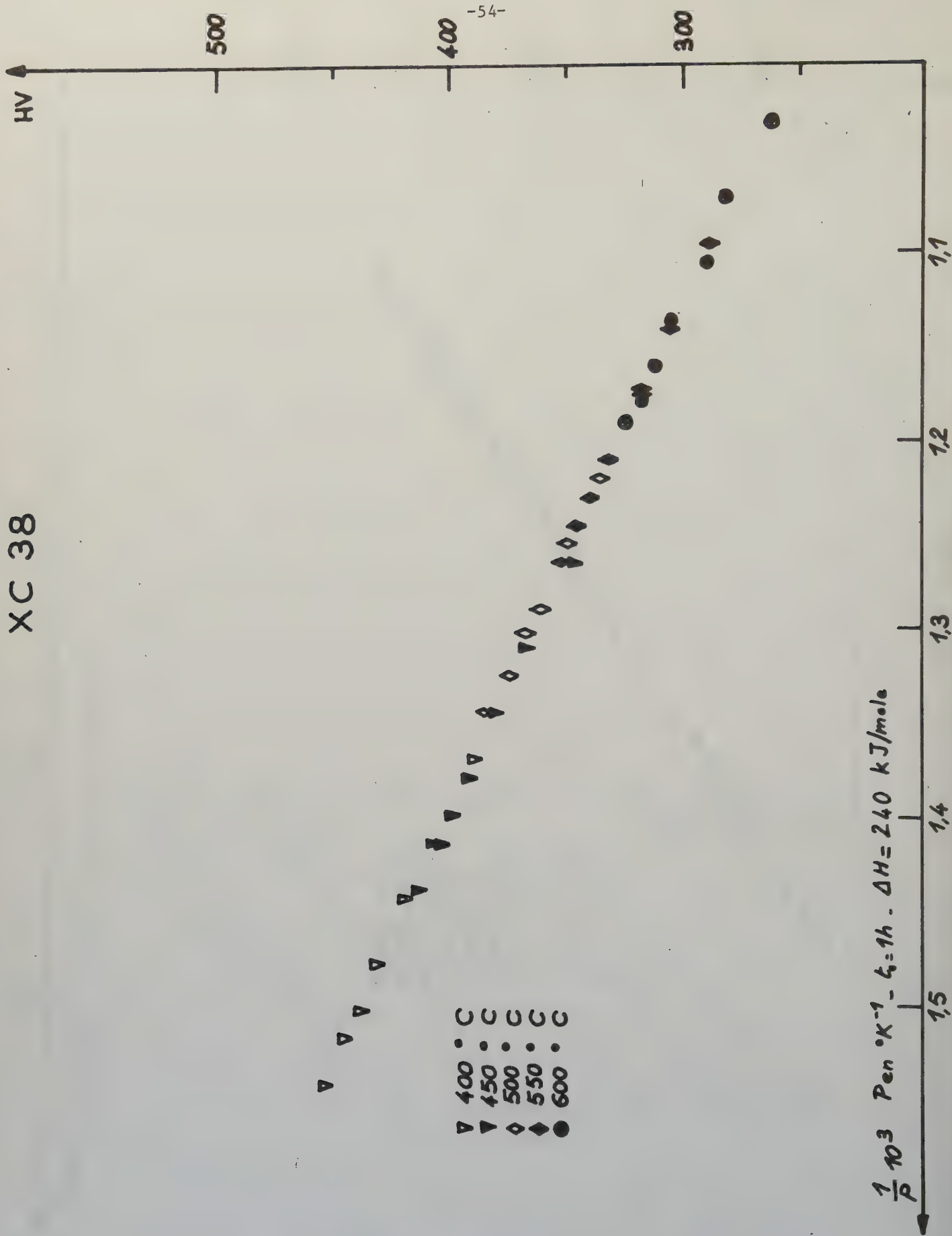


Figure 28

30 NC 11

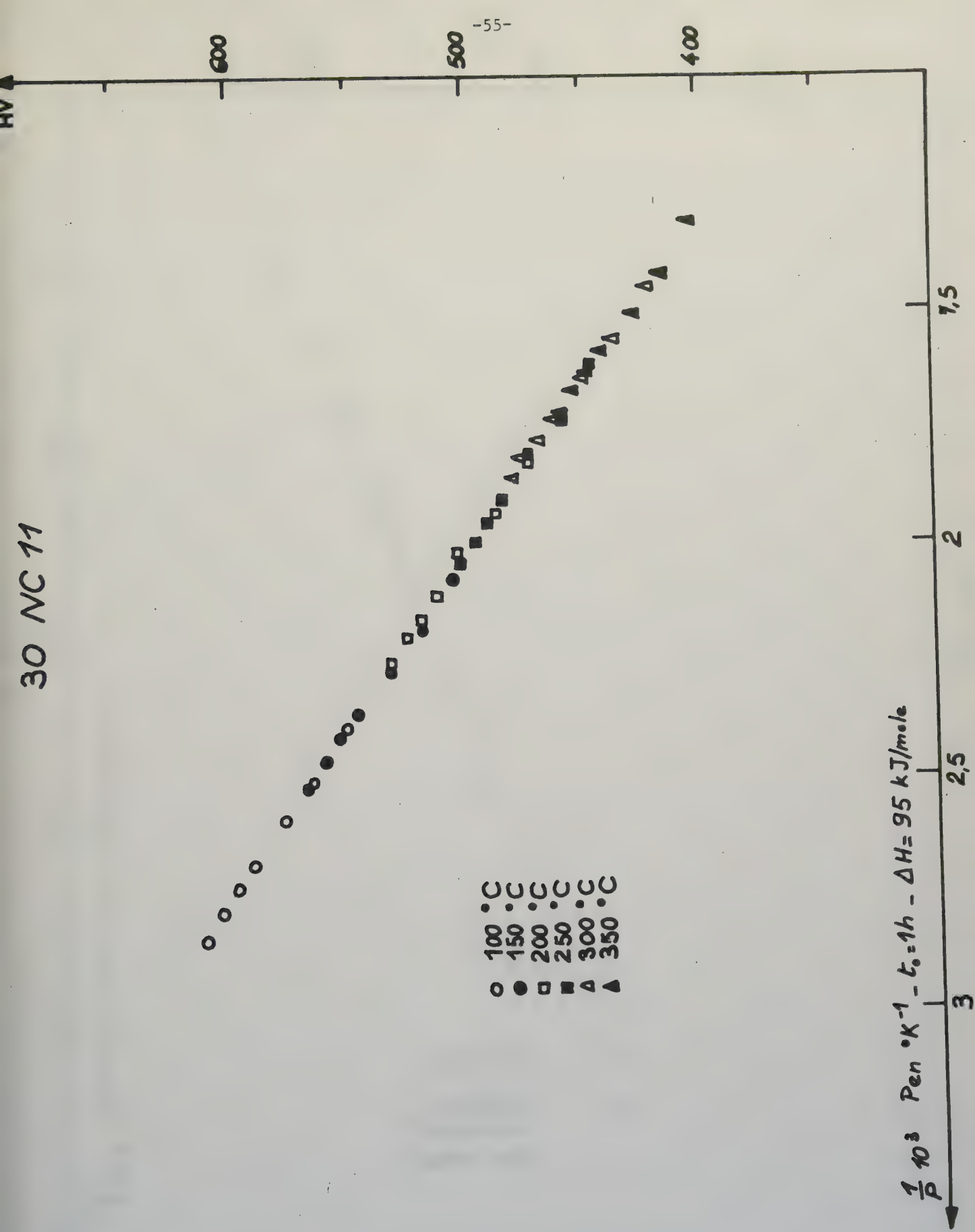


Figure 29

30 NC 11

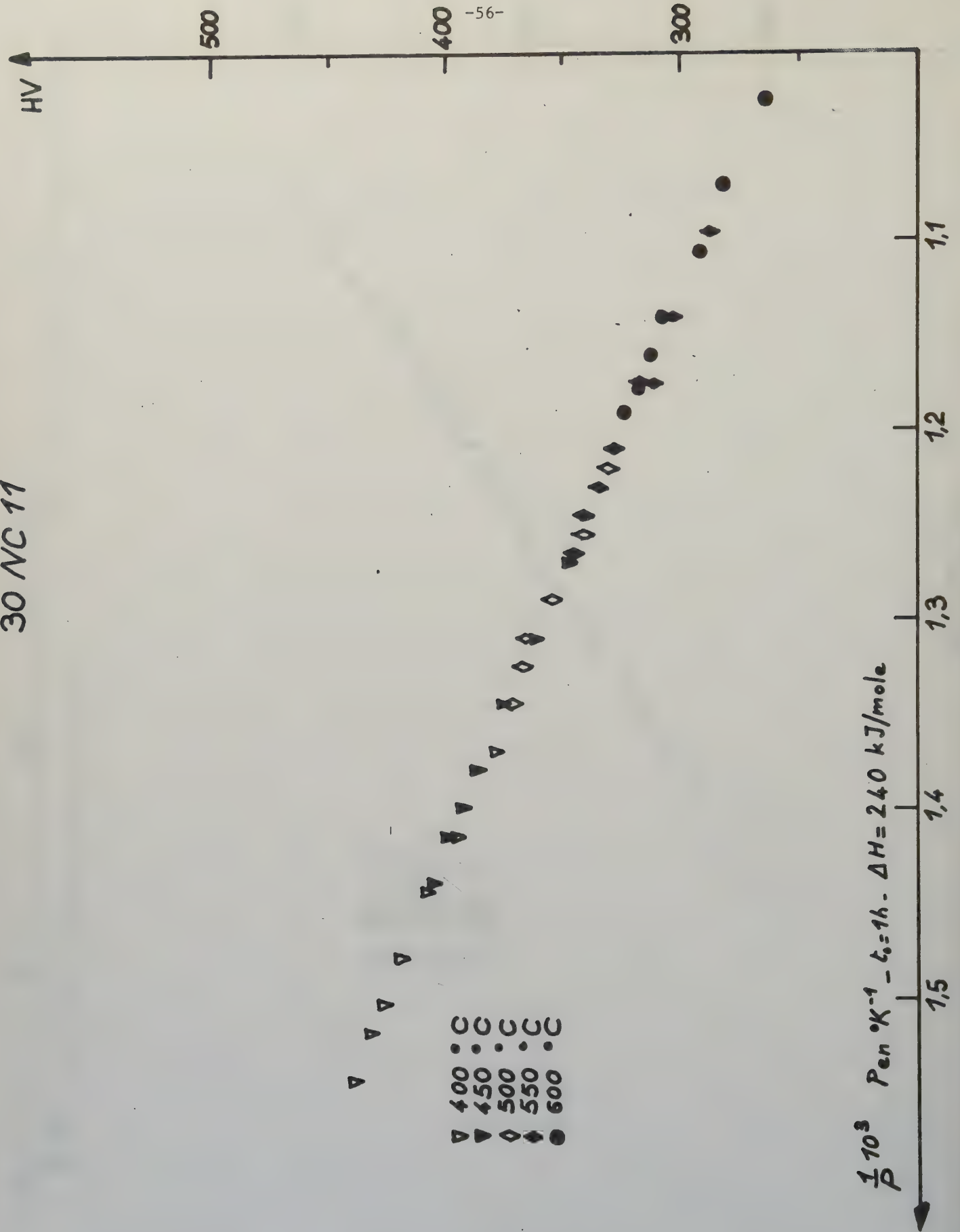


Figure 30

35 NC 6

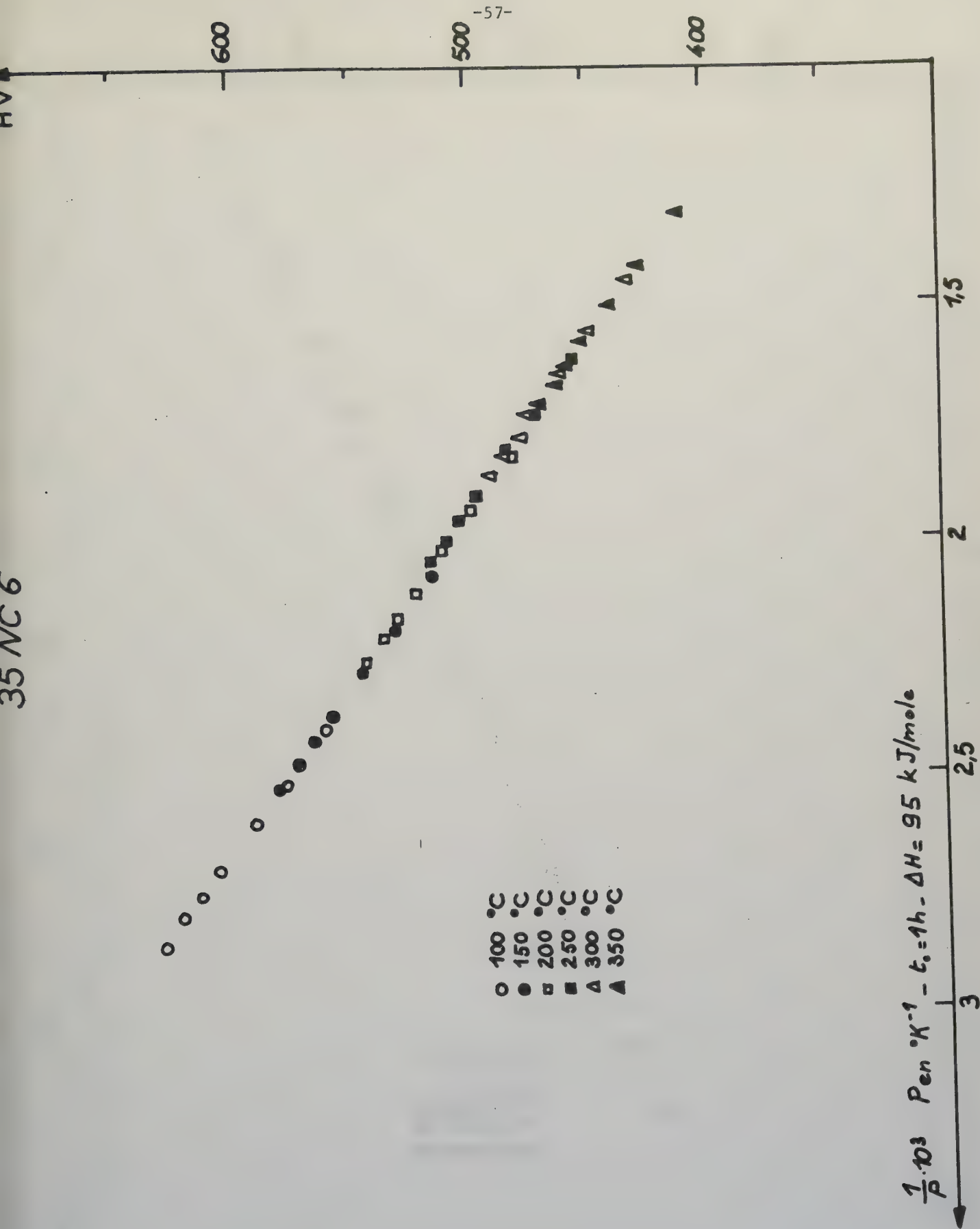


Figure 31

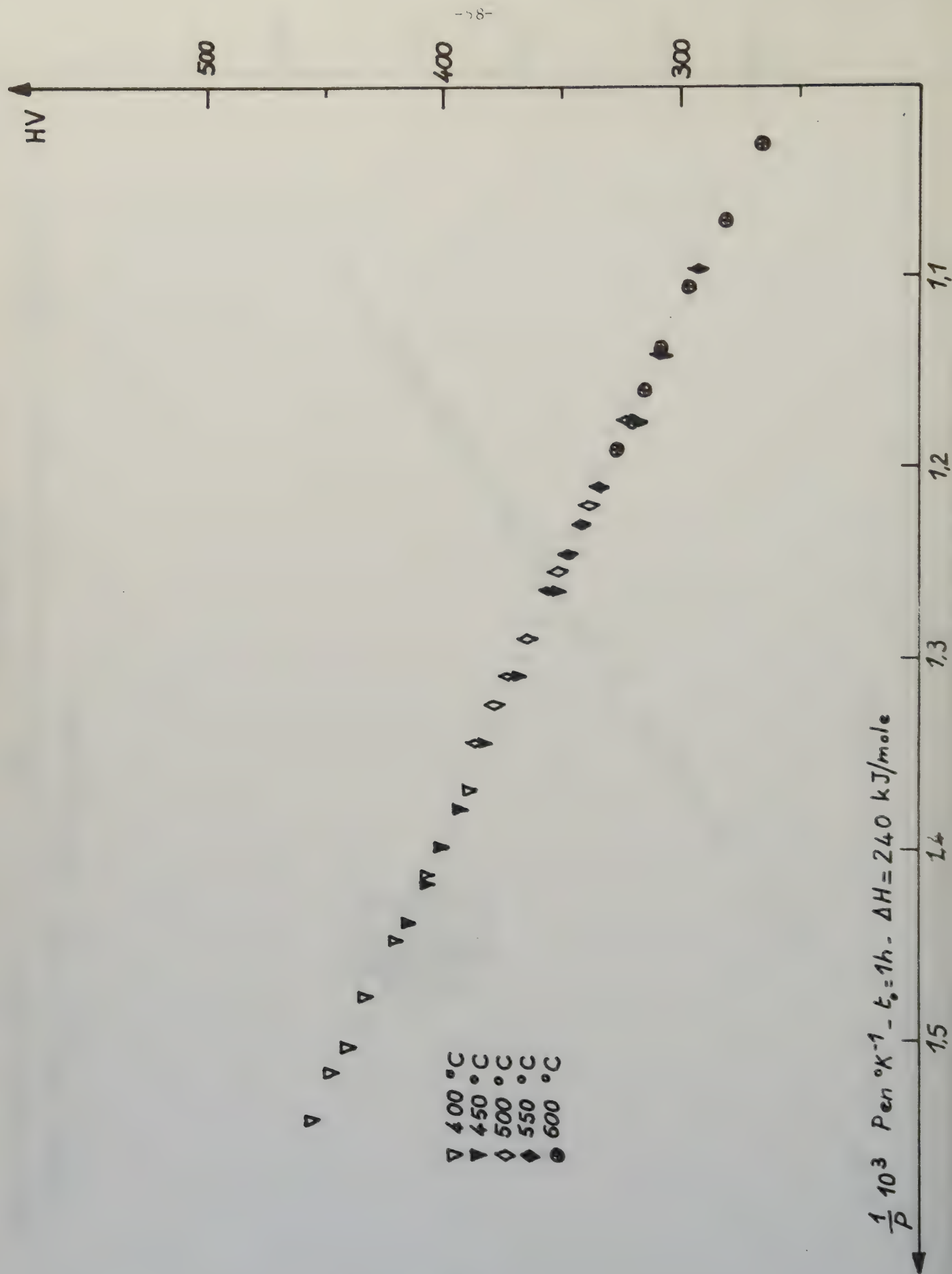


Figure 32

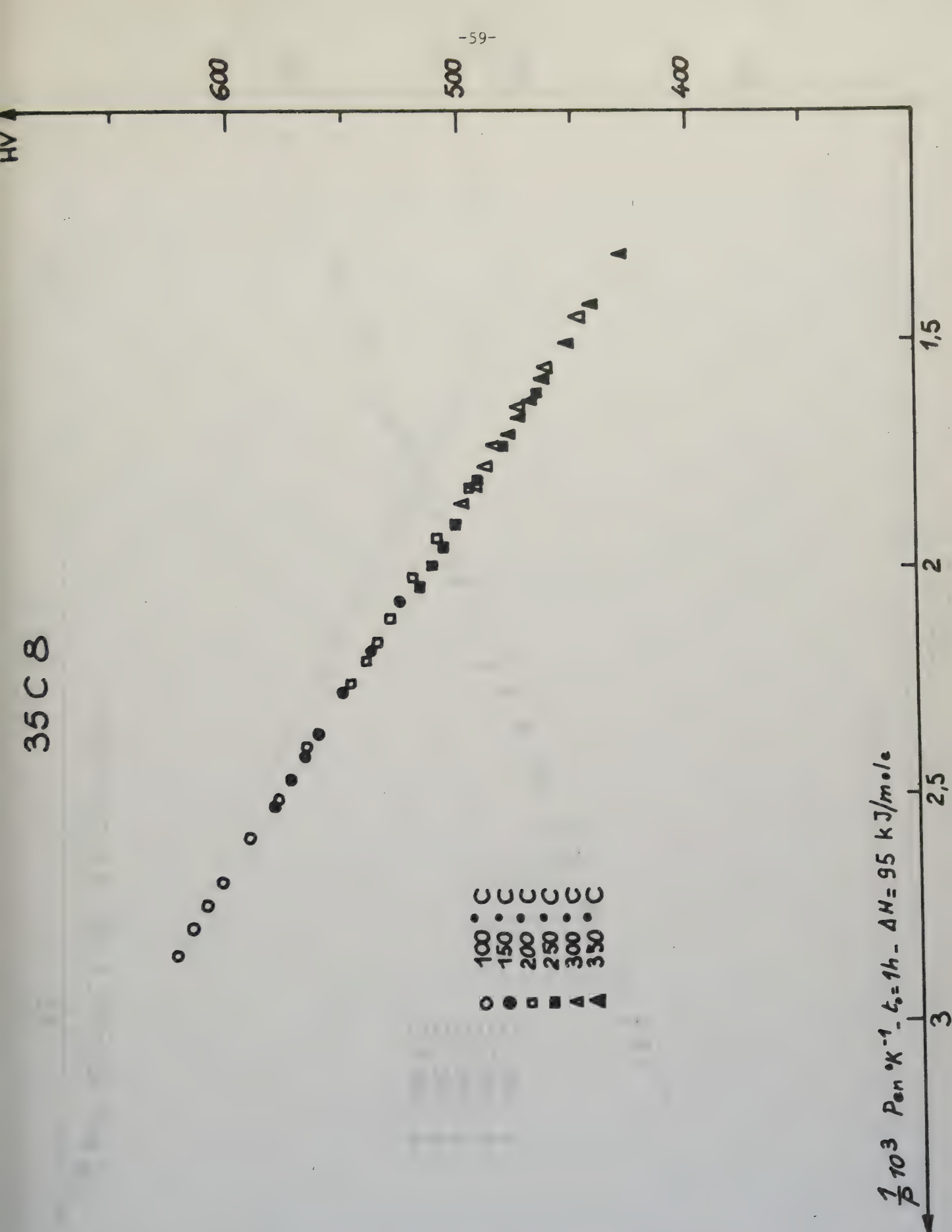


Figure 33

35 C 8

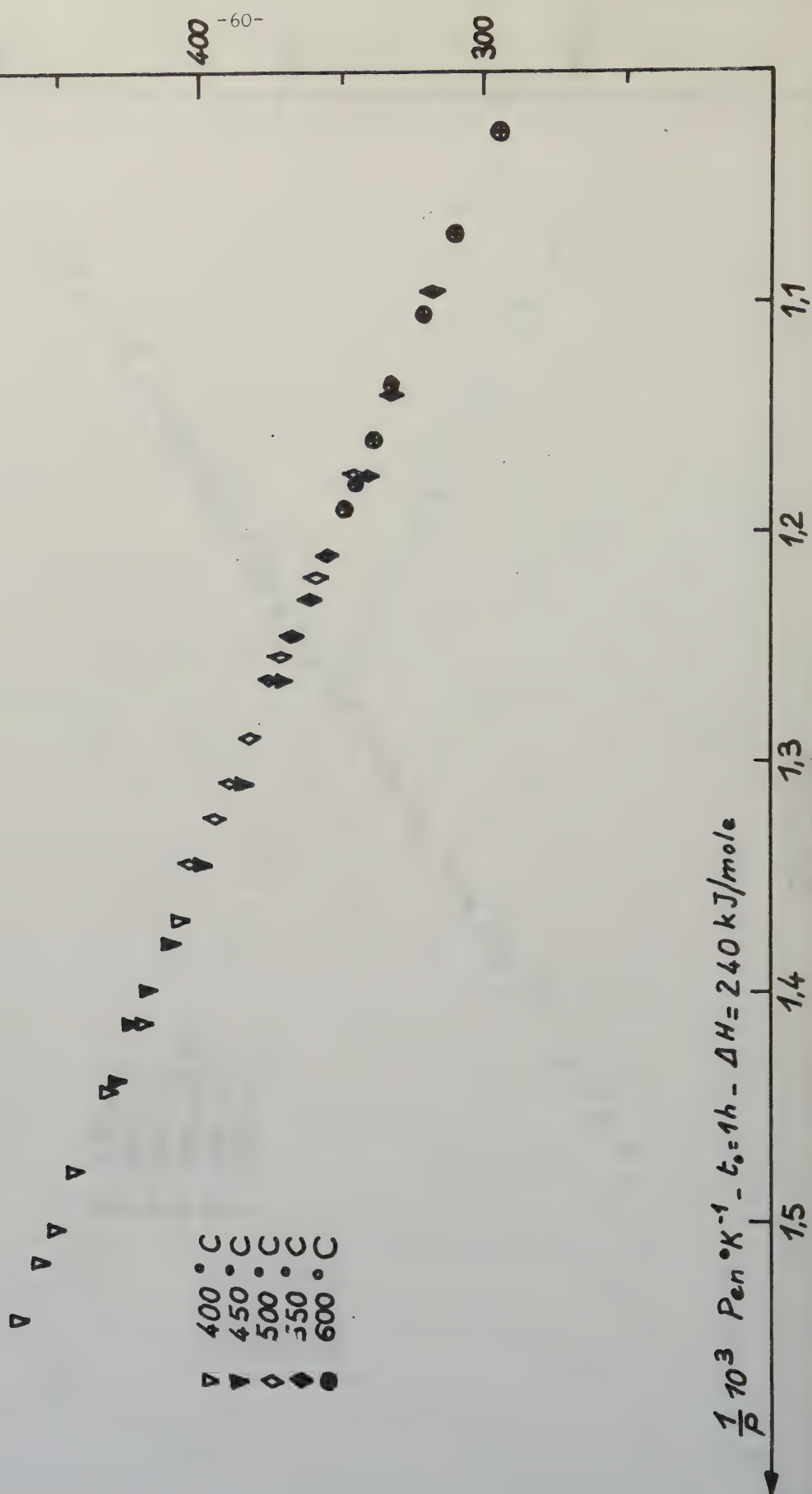
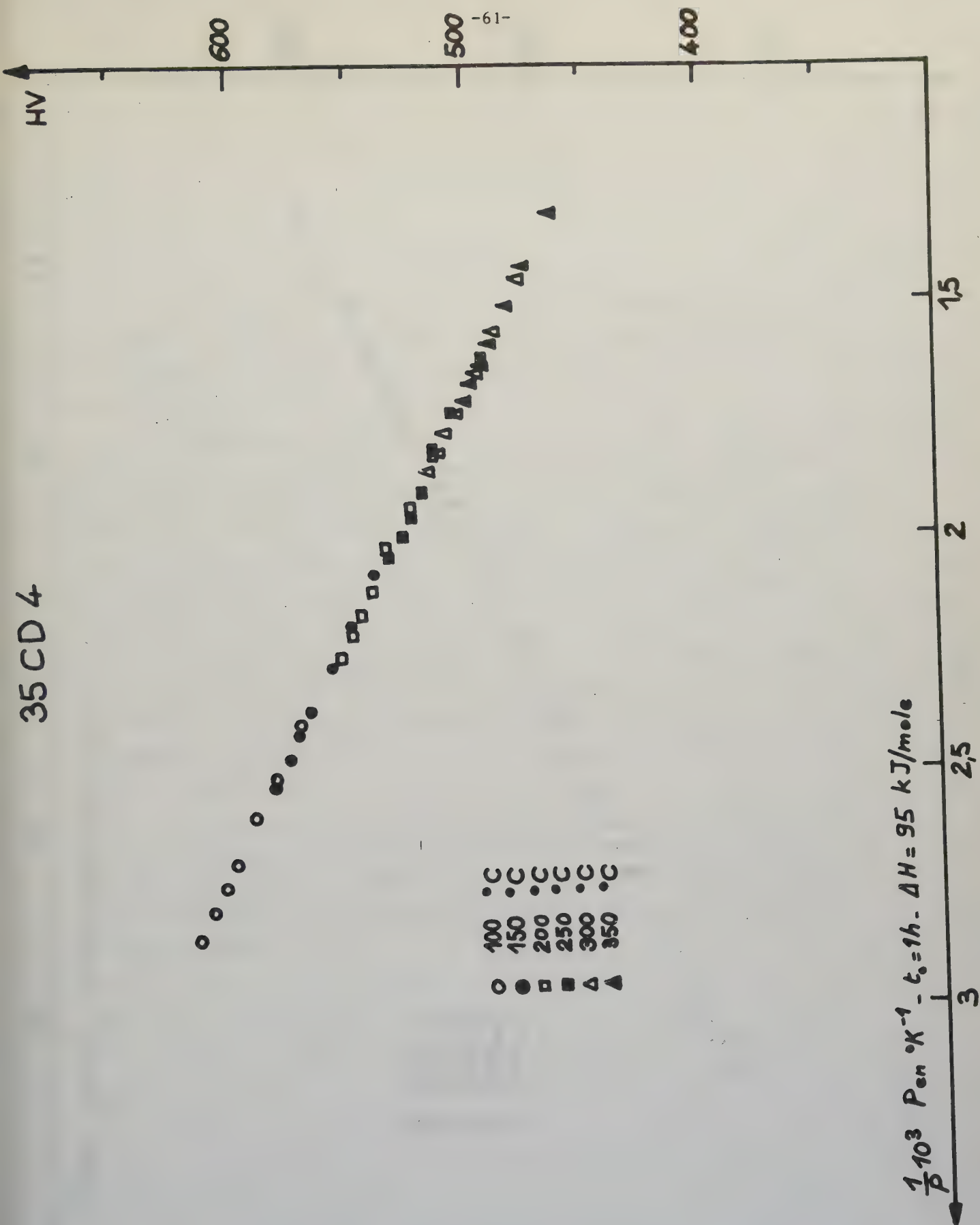
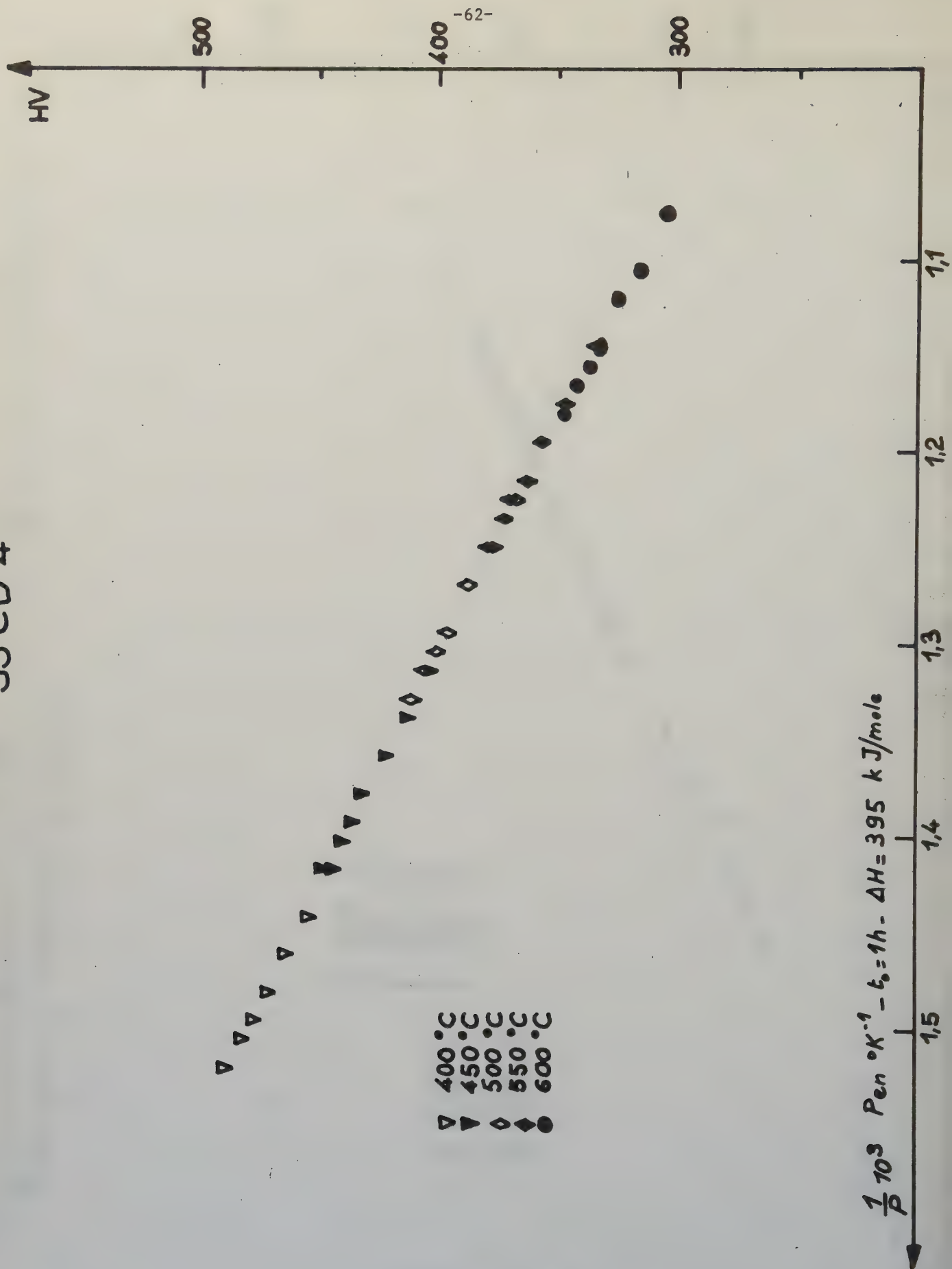


Figure 34



35 CD 4



CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer que les différentes réactions qui se produisent au cours du revenu peuvent se réduire à deux domaines régis chacun par une énergie d'activation propre. Le premier domaine est contrôlé par la diffusion du carbone, le second par l'autodiffusion du fer α .

L'influence des éléments d'addition, bien que parfois appréciable par certaines méthodes instrumentales, ne modifie pas toujours ces deux processus. Ainsi le nickel et le chrome sont sans effet dans tout le domaine de température exploré, alors que le molybdène accroît fortement l'énergie d'activation de la période de recristallisation. Il serait très intéressant d'entreprendre un travail analogue en utilisant des aciers contenant d'autres éléments d'addition, le vanadium par exemple.

Le modèle de transformation que nous avons proposé semble résumer assez bien toutes ces réactions et précise notamment le rôle des précipités et le rôle de la matrice. Une étude par microscopie électronique sur lames minces serait certainement très bénéfique, tout particulièrement pour l'observation des mouvements des imperfections.

Il faut noter enfin l'intérêt pratique de la représentation paramétrique. Si la réalisation de nombreux nomogrammes représente un travail assez important, les avantages qui en découlent sont à la mesure de ce travail. L'utilisation de telles abaques peut grandement faciliter la pratique des traitements thermiques de revenu.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) "METALS HANDBOOK" - American Society of Metals, 1961.
- (2) C. LEYMONIE et C. LEBRUN - C. R. Acad. Sc. 261, 5473, 1965.
- (3) L. COLOMBIER et A.H. MICHEL - Trait. Therm. 10, 19, 1966.
- (4) J.H. HOLLOMON et L. JAFFE - Trans. AIME, 162, 223, 1945.
- (5) Ph. MAYNIER et P.F. MARTIN - Communication présentée aux 6ème Journée des Aciers Spéciaux, Toulouse les 8 et 9 juin 1967.
- (6) H. JOLIVET et R. CHOUTEAU - Rev. de Met. 1, 14, 1943.
- (7) R.D. HEIDENREICH, L. STURKEY et H.L. WOODS - Nature, 157, 518, 1946.
- (8) K.H. JACK - Jour. Iron. Steel. Inst. 169, 26, 1951.
- (9) B.S. LEMENT - Trans. A.S.M. 45, 576, 1953, Appendice B.
- (10) M. MENSTER - Trans. A.S.M. 51, 517, 1959.
- (11) P. FAU - Thèse, Nancy, 1966.
- (12) G. KURDJUMOV et L. LYSSAK - Jour. Iron. Steel. Inst. 156, 29, 1947.
- (13) G. KURDJUMOV et L. LYSSAK - Jour. of Technical. Phys. 19, 525, 1949.
- (14) W.S. OWEN - Jour. Iron. Steel. Inst. 177, 445, 1954.
- (15) K.J. IRVINE, F.B. PICKERING et J. GARSTONE - Jour. Iron. Steel. Inst. 196, 66, 1960.
- (16) P.M. KELLY et J. NUTTING - Jour. Iron. Steel. Inst. 197, 199, 1961.
- (17) B.S. LEMENT, B.L. AVERBACH et M. COHEN - Trans. A.S.M. 46, 851, 1954.
- (18) K. KUO - Jerkouterets Annalen, 140, 854, 1956.
- (19) G. KURDJUMOV et N. OSLON - Zhur. Tekhn. Fiz., 9, 1891, 1939.
- (20) J. CRAWGLE et W. SUCKSMITH - Jour. Iron. Steel. Inst. 168, 141, 1951.
- (21) J. POMEY et R. COUDRAY - C.R. Acad. Sc. 237, 62, 1953.
- (22) M. COHEN - Trans. A.S.M. 41, 38, 1949.
- (23) G. BERGER - "La dilatométrie différentielle appliquée à l'étude des aciers". Ed. Dunod 1965.
- (24) E.C. BAIN et H.W. PAXTON - "Les éléments d'addition dans l'acier" Ed. Dunod 1968.
- (25) W.N. WESLEY et WENBLANDT - "Thermal Method Analysis".

- (26) G. SABATIER - Bull. Soc. Franc. Minéralogie 77, 953, 1954.
- (27) W.J. SMOTHERS et YAO CHIANG - "Handbook of Differential Thermal Analysis" Chemical Publ. Co. 1958.
- (28) O. BOUDOUARD - Rev. Met. 1, 80, 1904.
- (29) W. THOMAS et G. LEAK - Phil. Mag. 45, 986, 1954.
- (30) C. WERT et C. ZENER - Phys. Rev. 76, 1169, 1949.
- (31) C. WERT - Phys. Rev. 79, 601, 1950.
- (32) L. GUILLET et B. HOCHÉID - Rev. Met. 53, 122, 1956.
- (33) C. LEYMONIE et P. LACOMBE - Mem. Scient. Rev. Met. 55, 524, 1958.
- (34) C. LEYMONIE - Thèse, Paris 1960.
- (35) R.J. BORG et C.E. BIRCHENALL - Trans. A.I.M.E. 218, 980, 1960.
- (36) F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO et M. COHEN - Acta. Metall. 9, 434, 1961.
- (37) D.W. JAMES et G.M. LEAK - Phil. Mag. 12, 491, 1965.
- (38) C. LEYMONIE et P. LACOMBE - Mem. Scient. Rev. Met. 57, 285, 1960.
- (39) C. LEYMONIE, Y. ADDA, A. KIRIANENKO et P. LACOMBE - C.R. Acad. Sc. 248, 1512, 1959.
- (40) J.M. BLAKELY - Progress Materials Science, 10, 395, 1963.
- (41) Y.E. GEGUZIN, G.N. KOVALEV et A.M. RATNER. Fiz. Met. Metallou, 10, 47, 1960.
- (42) Mme A.M. HUNTZ, P. GUIRALDENQ, P. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, 66, 85, 1969.
- (43) G. PONT, Ph. MAYNIER, J. DOLLET et P. BASTIEN - Communication présentée aux Journées d'Automne, 1969.
- (44) M. TOITOT et P. DOR - Mem. Scient. Rev. Met., 12, 997, 1966 - Annexe.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

*TRAITEMENTS THERMIQUES DES ROTORS DE TURBINES
ET D'ALTERNATEURS EN ACIER 30 NCD 12*

Vu

Le Directeur de Thèse

Vu

Le Président du Jury

C. BOUCHY

F. GOBIN

